

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass. (U.S.A.), E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, V. ROTHMUND-Prag, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. STOCK-Berlin-Dahlem, A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Frankfurt a. M.

Hundertdreihundsechzigster Band

Mit 99 Figuren im Text und 3 Tafeln



1

9

2

7

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS



Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 28. Juni 1927.

	Seite
WILHELM JANDER: Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. I. Mitteilung. Reaktionsgeschwindigkeiten endotherm verlaufender Umsetzungen. Mit 15 Figuren im Text. (21. April 1927.) .	1
R. FRICKE und O. RODE: Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten des Berylliums. V. Mit 5 Figuren im Text. (26. März 1927.)	31
LUIGI ROLLA und LORENZO FERNANDES: Florentium. (Antwort an W. A. NOYES.) (6. April 1927.)	40
BERNWARD GARRE: Vorgänge im festen Zustande. Mit 7 Figuren im Text. (9. April 1927.)	43
A. A. MAXIMOFF: Zur Frage über den Desoxydationsmechanismus der übermangansauren Salze von K, Na und Li in alkalischen Lösungen. (17. März 1927.)	49
O. HÖNIGSCHMIDT, E. ZINTL und P. THILO: Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte III. Revision des Atomgewichtes des Silbers. Analyse des Silbernitrats. Mit 4 Figuren im Text. (12. April 1927.)	65
O. HÖNIGSCHMIDT und J. GOUBEAU: Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte IV. Über das Atomgewicht des Kaliums. Analyse des Kaliumchlorids. (12. April 1927.)	93
E. ZINTL und J. GOUBEAU: Über die Wägung pulverförmiger Substanzen in Luft und im Vakuum. Mit einer Figur im Text. (12. April 1927.)	105
B. P. BRUNS: Untersuchungen über die elektrochemischen Eigenschaften der Brom-Äthergemische. Mit 9 Figuren im Text. (14. Februar 1927.)	120
D. BALAREW: Über das Gleichgewicht zwischen den Hydraten des Calciumsulfats. Experimenteller Teil mit A. SPASSOW. (4. April 1927.) . .	137
D. BALAREW und G. KANDILAROW: Über neuartige Mischkristalle. III. (4. April 1927.)	141
W. KRINGS und W. OSTMANN: Beitrag zur Kenntnis des Dreistoffsystems Kupfer-Aluminium-Mangan und seiner magnetischen Eigenschaften. Mit 5 Figuren im Text und 2 Tafeln. (4. April 1927.)	145
E. FRITZMANN: Zur Kenntnis des Osmiums. Über das Wesen der Destillation des Osmiumtetroxyds aus wäßrigen Lösungen und über die Oxydation des Osmiums im Zusammenhange mit der Regeneration desselben. Abhandlung I. (6. April 1927.)	165
A. J. SWORYKIN: Zur Frage über die Löslichkeit des natürlichen Halhydrats von Gips nach dessen Erhitzen bei verschiedenen Temperaturen. Mit 2 Figuren im Text und einer Tafel. (23. März 1927.)	178
L. DEDE u. TH. WALTHER: Über die Löslichkeit des Halogensilbers in konzentrierten Halogenidlösungen. Mit einer Figur im Text. (6. April 1927.)	185
TADEUSZ ORYNG: Über die Reaktion zwischen Arsenit und Permanganat in schwefelsauren Lösungen. (13. April 1927.)	195
KIN'ICHI SOMEYA: Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse. IX. Einige neue Methoden zur Bestimmung von Vanadium und Wolfram. (19. Februar 1927.)	206
D. BALAREW: Löslichkeit und Korngröße. IV. Experimenteller Teil mit AT. KOWANDJIEW und K. KULELIEW. (4. April 1927.)	213
W. HERZ: Die Dispersion bei den Extremtemperaturen des flüssigen Zustandes. (23. April 1927.)	217
W. HERZ: Über Schwingungszahlen bei binären Verbindungen. (23. April 1927.)	221

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 12. Juli 1927.

	Seite
WILHELM KLEMM und MAX BRÄUTIGAM: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. XXXIX. Messungen an Indiumhalogeniden. II. Die Bildungswärmen der Indiumchloride. Mit 3 Figuren im Text. (14. April 1927.)	225
WILHELM KLEMM: Über Molekular- und Atomvolumina. XV. Messungen an Indiumhalogeniden. III. Die Dichten der festen Indiumtrihalogenide. Mit einer Figur im Text. (14. April 1927.)	235
WILHELM KLEMM: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. XL. Messungen an Indiumhalogeniden. IV. Die Ammoniakate der Indiumhalogenide. Mit 7 Figuren im Text. (14. April 1927.)	240
WILHELM KLEMM und JOACHIM ROCKSTROH: Samariumsulfid. (14. April 1927.)	253
WILHELM BILTZ und HELMUT MÜLLER: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. XLI. Über Uranoxyde. Mit 15 Figuren im Text. (14. April 1927.)	257
WILHELM BILTZ und HELMUT MÜLLER: Über Gasabgabe aus heißen Quarzgeräten. Mit einer Figur im Text. (6. Mai 1927.)	297
E. ZINTL und J. GOUBEAU: Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte. V. Über die Atomgewichte von Silber, Chlor und Kalium. (12. April 1927)	302
O. HÖNIGSCHMID, SAFDER BEDR CHAN und L. BIRCKENBACH: Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte. VI. Revision des Atomgewichtes des Chlors. I. Eine vollständige Synthese des Chlorsilbers. II. Eine unvollständige Synthese des Chlorsilbers. Mit einer Figur im Text. (12. April 1927.)	315
GULBRAND LUNDE: Über Existenz und Darstellung einiger Oxyde der Platinmetalle. Mit einem Anhang über amorphe Oxyde. (4. April 1927.)	345
H. F. KRAUSE und W. WEYL: Untersuchungen über das System $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$. I. Mitteilung. Reaktionen im festen Zustand zwischen Na_2CO_3 , BaCO_3 und SiO_2 . Mit 5 Figuren im Text. (23. April 1927.)	355
FRITZ THORÉN: Aktivität und Temperatur bei Nickelkatalysatoren. I. Mit 11 Figuren im Text. (25. April 1927.)	367
A. BENRATH: Über die Systeme $\text{CoCl}_2-\text{MeCl}$ oder $\text{MeCl}_2-\text{H}_2\text{O}$. Mit 6 Figuren im Text. (2. Mai 1927.)	396

Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen.

I. Mitteilung.

Reaktionsgeschwindigkeiten endotherm verlaufender Umsetzungen.

Von WILHELM JANDER.

Mit 15 Figuren im Text.

In den letzten Zeiten wurden Umsetzungen beschrieben, die im pulverförmigen Gemenge zweier Kristallarten weit unterhalb des Schmelzpunktes beider Komponenten mit recht erheblichen Geschwindigkeiten vor sich gehen. I. A. HEDVALL¹⁾ zeigte, daß Carbonate, Sulfate und Phosphate mit Oxyden solcher Metalle, die eine größere Bildungswärme des entsprechenden Salzes aus Oxyd und Säureanhydrit besitzen, bei Temperaturen in Reaktion treten, bei denen weder die reinen Komponenten geschmolzen sind, noch im allgemeinen die Salze einen nennenswerten Zersetzungsdruck haben. Andererseits wies G. TAMMANN²⁾ nach, daß basische und saure feste Oxyde in scheinbar festem Zustande mit teilweise großer Schnelligkeit miteinander Verbindungen bilden können. Andere Arten von Reaktionen, wie Umsetzungen von Sulfiden und Oxyden²⁾, von Metallen mit Oxyden und Salzen³⁾ und ähnliche verlaufen bei Ausschluß nachweisbarer Mengen Wassers ebenfalls unterhalb des Schmelzpunktes der beiden Komponenten.

Man mußte sich bei diesen Untersuchungen sofort die Frage vorlegen, wie solche Reaktionen vor sich gehen, ob die Pulvergemische tatsächlich im festen Zustande miteinander reagieren, oder ob nicht vielmehr Spuren von Flüssigkeiten, Wasser oder polyeutektische Schmelzen auftreten, die den Beginn der Umsetzung einleiten, und in denen diese dann weitergeht. Die grundlegende Arbeit von G. TAMMANN⁴⁾ hat dabei ergeben, daß Flüssigkeiten nicht notwendig sind, um diese Art von Reaktionen hervorzurufen, sondern

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 122 (1922), 181; 128 (1923), 1; 135 (1924), 49; 140 (1924), 243.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 21; 156 (1926), 20.

³⁾ G. TAMMANN, l. c.; B. GARRE, Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 108.

⁴⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 21.

daß diese vielmehr durch die Möglichkeit der inneren Diffusion der Kristalle bedingt ist. TAMMANN fand, daß die Temperatur des merklichen Reaktionsbeginns in sehr vielen Fällen mit der des Beginns des inneren Platzwechsels zusammenfällt, d. h. also, daß bei den Temperaturen, wo die Atome und Moleküle so starke Schwingungen um ihre Gitterpunkte ausführen, daß eine größere Anzahl von ihnen mit anderen Atomen oder Molekülen den Platz vertauschen kann, diese auch in die Lage versetzt werden, sich mit andersgearteten Molekülen umzusetzen.

Selbstverständlich ist damit nicht gesagt, daß alle Reaktionen, die beim Erhitzen von pulverförmigen Gemengen unterhalb des Schmelzpunktes der reinen Komponenten beginnen, auch wirkliche Umsetzungen im festen Zustande sind. Vielmehr wird öfters durch Auftreten von Schmelzen geringer Verunreinigungen die Reaktion in dieser vor sich gehen. So reagieren z. B. fast sämtliche Stoffe mit BaO schon bei etwa 300°. ¹⁾ Das BaO enthält meist geringe Mengen von Ba(OH)₂, das bei dieser Temperatur schmilzt; die Reaktionen finden hier in der Schmelze des Ba(OH)₂ statt. Andererseits kommt es vor, daß die bei einer Verbindungsbildung entwickelte Wärmemenge ausreicht, das Gemisch über den Schmelzpunkt der einen Komponente oder des Eutektikums dieser mit der Verbindung zu erhitzen. Hier kann nur der Reaktionsbeginn als im festen Zustand vor sich gehend gewertet werden, während der weitere schnelle Verlauf durch die Schmelze bedingt ist. Man muß von Fall zu Fall urteilen, ob man es mit einer Reaktion im festen Zustande zu tun hat oder nicht. ²⁾

Die Reaktionen, die zwischen zwei Kristallarten verlaufen, gehören mit zu den einfachsten chemischen Vorgängen, wie wir sie in der Verbindungsbildung und bei Säureplatzwechsel zum Beispiel besitzen. Eine Aufklärung, wie diese Umsetzungen vor sich gehen, von welchen Kräften sie abhängen, dürfte nicht ganz unwichtig sein und wird die Erkenntnis über den Aufbau der Kristalle und über die Kräfte, die im Kristall herrschen, erweitern und vertiefen. Außerdem sind sie technisch wertvoll. Es braucht nur an die Herstellung des Zements erinnert zu werden, wo auch eine ganze Reihe von Um-

¹⁾ G. TAMMANN, l. c.; I. A. HEDVALL, l. c.; D. BALAREW, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **143** (1925), 89.

²⁾ Näheres über die Diskussion, ob Reaktion im festen Zustand möglich ist, siehe die Antwort G. TAMMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **160** (1927), 101, auf die Veröffentlichungen D. BALAREWS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 184 und 160 (1927), 92.

setzungen schon im festen Zustande vor sich geht. Im Nachfolgenden sollen nun einige Beiträge über diese Reaktionen geliefert werden, und zwar wird versucht, sie auf allgemein bekannte Grundgesetze der Chemie zurückzuführen und damit die Vorstellungen über sie zu festigen.

Theoretischer Teil.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zeit.

Die Vorgänge, die bei den Reaktionen im festen Zustande vorhanden sind, können am besten näher aufgeklärt werden, wenn man sich dem Studium der Reaktionsgeschwindigkeiten zuwendet. Schon TAMMANN¹⁾ hat in seiner Abhandlung versucht, einiges über die Reaktionskinetik auszusagen. Betrachtet man danach zwei aufeinandergepreßte Kristallflächen zweier Substanzen, die miteinander eine Verbindung bilden können, so soll die lineare Durchdringungsgeschwindigkeit der beiden Gitter ineinander eine stationäre sein, sofern beide Gitter fehlerlos sind. Durch auftretende Fehler im Kristall soll dann an den fehlerhaften Stellen die Durchdringung aufhören. Da nun die Anzahl der Fehler mit fortschreitender Verdickung immer größer wird, wird auch die Durchdringungsgeschwindigkeit und damit die Dickenzunahme der Verbindung in der Zeiteinheit kleiner werden. TAMMANN nimmt deshalb an, daß diese umgekehrt proportional der Zeit ist, also:

$$\frac{dy}{dz} = \frac{b}{z}$$

und integriert:

$$y = b \cdot \ln z + \text{const.}$$

Nach demselben Gesetz soll auch der prozentuale Umsatz in einem pulverförmigen Gemenge zweier Kristallarten vor sich gehen.

Diese Gleichung wird aber den quantitativen Versuchen nicht ganz gerecht. Trägt man nämlich die gefundenen Werte von Reaktionsgeschwindigkeiten

in Abhängigkeit von dem Logarithmus der Zeit auf, so erhält man nicht, wie verlangt wird, Gerade, sondern wie Fig. 1 zeigt, bei

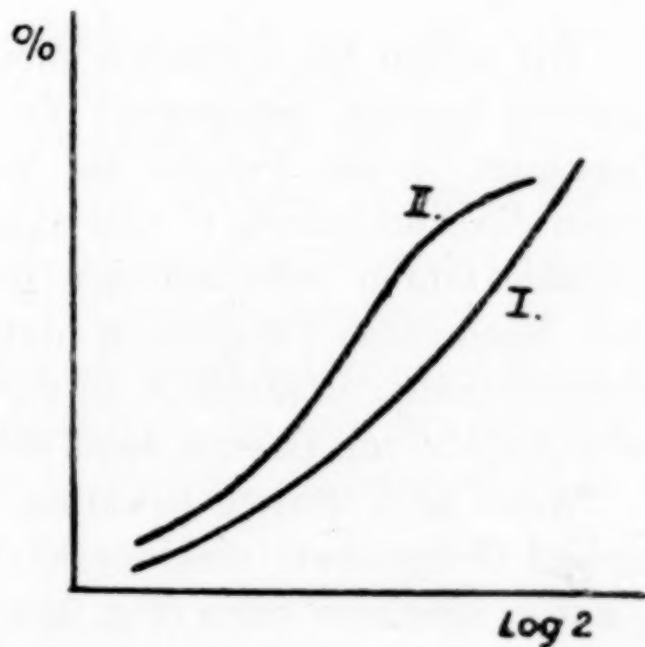


Fig. 1.

¹⁾ l. c.

endothermen Reaktionen Linien von der Art der Kurve I, und bei exothermen solche der Kurve II. Außerdem ist es sehr schwer verständlich, daß die Durchdringungsgeschwindigkeit in einem fehlerlosen Kristall eine gleichmäßig schnelle sein soll. Vielmehr muß erwartet werden, daß sie mit zunehmender Dicke der Verbindung stetig abnimmt. Die nachfolgenden Gedanken dürften den Tatsachen besser entsprechen.

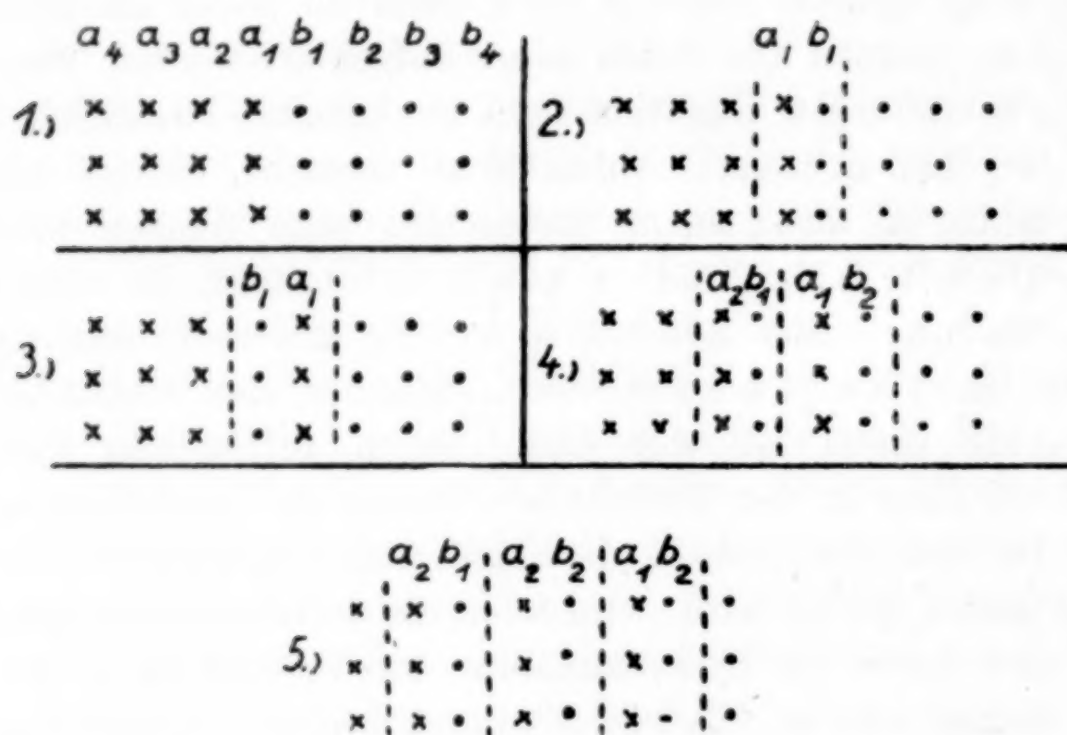


Fig. 2.

Wir wollen das Verhalten zweier Kristallflächen, die miteinander reagieren können, betrachten. Es mögen in Fig. 2, 1 die Kreuze die Molekülarart *A*, die Punkte die Molekülarart *B* darstellen; *A* und *B* mögen die Verbindung *C* miteinander bilden können. Die einzelnen Moleküle führen Schwingungen um ihre Gitterpunkte aus, die bei einer bestimmten Temperatur dazu führen, daß allmählich die zunächstliegenden Moleküle *A* an die Kraftsphären von *B* geraten, und unter Abgabe von Energie dabei die Verbindung *C* entsteht (Fig. 2, 2).

Wenn jetzt weitere Reaktion stattfinden soll, muß durch Platzwechsel *C* irgendwie umklappen (Fig. 2, 3), wodurch a_2 mit b_1 und a_1 mit b_2 reagieren kann (Fig. 2, 4). Durch erneutes Umklappen von $a_2 \ b_1$ und $a_1 \ b_2$ und Teilnahme von a_3 und b_3 erhalten wir eine dritte Molekülschicht der Verbindung *C* (Fig. 2, 5). Die Schnelligkeit des Umklappens eines Moleküls wird außer von der Natur der Stoffe nur abhängen von der Temperatur. Zum Aufbau einer neuen Molekülschicht ist nun aber am Anfang der Platzwechsel von null Molekülen, später von einem, dann von zweien usw. notwendig. Daraus folgt,

daß die Schnelligkeit des Aufbaus einer neuen Molekülschicht umgekehrt proportional den schon vorhandenen Molekülschichten der Verbindung C sein muß. Damit muß aber ebenso die Dickenzunahme umgekehrt proportional der Schichtdicke y der Verbindung C sein. Es wird also:

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k}{y}, \quad (1)$$

wenn mit dy/dz die Dickenzunahme in der Zeiteinheit und mit k eine Konstante bezeichnet wird, deren Größe durch den Platzwechsel der Verbindung gegeben ist. Dieses Gesetz ist abgeleitet unter der Voraussetzung, daß beide Kristalle fehlerlos sind. Da die Anzahl Fehler im Mittel überall gleich sind, wird dadurch nur die Konstante k verändert.

Man kann noch auf einem anderen Wege zu der Grundgleichung (1) gelangen. Verschiedene Forscher¹⁾ haben gefunden, daß die allgemeinen Diffusionsgesetze auch auf Diffusion im Kristall anwendbar sind. Übertragen wir diesen Gedanken auf unsere Systeme, so erhalten wir folgendes: Nehmen wir an, daß zwei Schichten, A und B , die miteinander reagieren können, aufeinandergepreßt sind und an ihrer Trennungsschicht eine geringe Menge C gebildet haben, so muß zur weiteren Verbindungsbildung A oder B bzw. beide durch C hindurchdiffundieren, um dann mit der anderen Komponente zu reagieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich hier zusammen aus der Diffusion und der eigentlichen Verbindungsbildung. Der langsamste Vorgang von beiden ist maßgebend für die Reaktionsgeschwindigkeit, und das ist offenbar die Diffusion im festen Zustand.

Es wird sich nun in C ein Konzentrationsgefälle der einzelnen Komponenten A und B von der Sättigungskonzentration bis 0 einstellen. Nehmen wir zunächst der Einfachheit halber an, daß nur eine Komponente diffundieren kann, dann wird die Zahl der Moleküle A , die durch eine Gitterebene I von C zu einer Gitterebene II in der Zeiteinheit diffundiert, sein:

$$\frac{dN}{dz} = \frac{\alpha}{6}(N_1 - N_2),$$

wenn wir mit N_1 die Anzahl A -Moleküle in I, mit N_2 die Anzahl A -Moleküle in II bezeichnen, während α der Bruchteil aller Moleküle in der Gitterebene bedeutet, der befähigt ist, Platzwechsel aus-

¹⁾ Z. B. H. BRAUNE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **110** (1924), 147; G. TAMMANN und K. SCHÖNERT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **122** (1922), 27.

zuführen. Mit der Masse m des A -Moleküls multipliziert, erhalten wir:

$$\frac{dS}{dz} = \frac{m dN}{dz} = \frac{\alpha}{6} (m N_1 - m N_2),$$

wo dS/dz die in der Zeiteinheit die Querschnittseinheit passierende Menge von A in Gramm ist. Nun ist $m N_1/\Delta y = c$ (c = Konzentration von A in einer Gitterebene, Δy Abstand der Gitterebene I von II). Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dz} &= \frac{\alpha}{6} \Delta y (c_1 - c_2) \\ &= \frac{\alpha}{6} \Delta y \cdot \Delta c. \end{aligned}$$

Wenn wir die rechte Seite mit Δy erweitern:

$$\frac{dS}{dz} = \frac{\alpha}{6} \Delta y^2 \cdot \frac{\Delta c}{\Delta y}.$$

erhalten wir nichts anderes als das allgemeine Diffusionsgesetz, in dem $\alpha/6 \Delta y^2 = D$ zu setzen ist:

$$\frac{dS}{dz} = D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta y}. \quad (2)$$

Betrachten wir jetzt nicht mehr die durchdiffundierende Menge A , sondern den Schichtdickenzuwachs der Verbindung C , die durch das Hindurchdiffundieren von A gebildet wird. Sowie ein Molekül A die Schicht C passiert hat, wird es sofort von der Komponente B mit Beschlag belegt, um ein neues Molekül C zu bilden. Es muß also sein:

$$\frac{dy}{dz} = \frac{dS}{dz} = D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta y}.$$

Nun ist aber nach dem Grundgesetz der Hydrodynamik:

$$\frac{\Delta c}{\Delta y} = \frac{c_0 - c_1}{y},$$

wenn die Anfangs- und Endkonzentration (c_0, c_2) stets gleich bleiben, und sich nur y , die Entfernung, an der c_0 und c_1 vorhanden ist, ändert. In unserem Falle ist $c_1 = 0$, und c_0 die Konzentration von A , die in C an der Berührungsstelle mit A herrscht. Es wird also:

$$\frac{dy}{dz} = D \cdot \frac{c_0}{y} = \frac{k}{y}; \quad (1)$$

das ist aber Gleichung (1). Integrieren wir, so erhalten wir:

$$y^2 = 2 \cdot k \cdot z + \text{const.}$$

Zur Zeit 0 wird y auch 0. Daraus folgt:

$$y^2 = 2 \cdot k \cdot z. \quad (3)$$

Das Quadrat der Dicken der Verbindung bei den Reaktionen im festen Zustand muß also proportional der Zeit sein, wenn der Vorgang isotherm verläuft.

Ein entsprechendes Gesetz hat schon TAMMANN bei seinen Untersuchungen über das Anlaufen von Metallen in halogenhaltiger Luft aufgefunden und bestätigt.¹⁾ Hier haben wir ähnliche Verhältnisse. Es diffundiert das Halogengas durch die gebildete Verbindung und wird nach der Diffusion am Metall sofort unter Bildung eines Haloids verbraucht.

Die Gleichung (3) ist abgeleitet unter der Voraussetzung, daß nur eine Komponente durch die gebildete Verbindung diffundieren kann. Lassen wir diese Annahme fallen, so wird dadurch nichts Wesentliches geändert. Nur die Konstante k setzt sich nicht mehr aus dem Diffusionskoeffizient D und der Anfangskonzentration c_0 der Komponente A allein zusammen, sondern aus denen von A und B . Andererseits hat sich herausgestellt, daß der Reaktionsbeginn im festen Zustande zusammenfällt mit dem inneren Platzwechsel eines der beiden Komponenten. Wenn nun die innere Diffusion der anderen Komponente in diesem Temperaturbereich noch außerordentlich klein ist, wird fast ausschließlich nur eine Molekülart durch die Verbindung diffundieren. Wir können also in manchen Fällen die Konstante k auf das Diffusionsvermögen einer Komponente beziehen.

Das quadratische Gesetz direkt zu prüfen, ist sehr schwer, da die Verdickungsgeschwindigkeit zu gering ist, um sie der Messung zugänglich zu machen. TAMMANN²⁾ hat zwar an zwei Systemen, bei denen die Komponenten und die Verbindung verschieden gefärbt sind, einige Messungen ausgeführt, und zwar bei CuO-WO_3 und PbO-WO_3 . Hier ist aber infolge der stark exotherm verlaufenden Reaktion und der damit verbundenen Wärmeentwicklung der Vorgang nicht isotherm, wodurch die gemachten Voraussetzungen nicht mehr zutreffen und die Verhältnisse komplizierter werden. Es wird im Verlauf der Arbeit noch näher darauf eingegangen werden.³⁾

¹⁾ G. TAMMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **111** (1920), 78; G. TAMMANN und W. KÖSTER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **123** (1922), 196.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), 43.

³⁾ Mitteilung II dieser Reihe wird näheres bringen.

Aus diesem Grunde wurde nicht die Verdickungsgeschwindigkeit direkt bestimmt, sondern der prozentuale Umsatz in einem pulverförmigen Gemenge zweier Kristallarten, wobei die eine Komponente im großen Überschusse vorhanden war. Der Zusammenhang zwischen der Verdickungsgeschwindigkeit und dem Umsatz in Prozenten ist sehr einfach. Wenn mit r der mittlere Radius der Körner der Kristallart, die in geringer Menge auftritt, und mit x der prozentuale Umsatz bezeichnet wird, besteht zwischen x und der Schichtdicke y des Umsetzungsproduktes die Beziehung:

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r^3 - \frac{4}{3}\pi (r-y)^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{x}{100}.$$

Die Umrechnung auf y ergibt:

$$y = r \left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}} \right).$$

Die Gleichung (3) wird dadurch umgewandelt in:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}} \right)^2 \frac{2k}{r^2} \cdot z = k'z \quad (4)$$

Dieses Gesetz ist leicht zu prüfen, wenn man den prozentualen Umsatz quantitativ messen kann. Es konnte an allen untersuchten Systemen bestätigt werden, die in sich isotherm verlaufen.

Über die Konstante k ist noch folgendes zu sagen. Sie setzt sich nach Gleichung (1) zusammen aus dem Diffusionskoeffizienten D und der Konzentration c_0 der diffundierenden Komponente in der Verbindung an der Berührungsstelle beider. Getrennt kann D und c_0 nicht aus den Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten angegeben werden, es sei denn, daß man über eine von beiden Konstanten bestimmte Aussagen aus anderen Versuchen machen kann. Das ist bis jetzt noch nicht möglich. Ob überhaupt eine Trennung angängig ist, mag dahingestellt bleiben.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur.

Der innere Platzwechsel in einem Kristall ändert sich in außerordentlich starkem Maße mit der Temperatur, und zwar wahrscheinlich in Gestalt einer e -Funktion. Mehr kann über ihn aus praktischen Versuchen noch nichts ausgesagt werden. Dagegen haben die Untersuchungen über die Diffusion in Kristallen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur mehr ergeben. So fanden TAMMANN und SCHÖNERT¹⁾

¹⁾ l. c.

bei ihren Untersuchungen über Diffusion von Kohlenstoff in Eisen und Eisenlegierungen, daß die Abhängigkeit von der Temperatur durch eine Formel:

$$D = e^{-a + bT},$$

(a und b Konstanten) dargestellt werden kann, ohne eine theoretische Erklärung für einen solchen Verlauf zu geben. Dieselbe Art der Formel benutzen VON HEVESY¹⁾ bei Versuchen über die Selbstdiffusion von Blei in Blei und Bleiion in Bleichlorid nach einer radioaktiven Methode, WEISS und HENRY²⁾ bei solchen über Diffusion von Metallen ineinander, TAMMANN und BREDEMEYER³⁾ bei Messungen der Diffusion von Cu durch Cu-Au-Mischkristalle. Im Gegensatz dazu hat H. BRAUNE⁴⁾ mit Hilfe des MAXWELLSchen Verteilungssatzes eine Formel theoretisch abgeleitet, und gelangt zu dem Ergebnis, daß:

$$D = C e^{-\frac{a}{T}}$$

ist (C und a Konstanten). Da beide Gleichungen in dem Temperaturgebiet, in dem Messungen möglich sind, die Versuche gleich gut wiedergeben, kann nicht entschieden werden, welche die richtigere ist. Die zweite ist aber plausibler. Denn aus ihr geht hervor, daß beim absoluten Nullpunkt der Diffusionskoeffizient Null wird, während nach der ersteren ein endlicher Wert zu erwarten ist. Es wird deshalb hier mit der zweiten gerechnet werden.

Bei den Reaktionen im festen Zustande setzt sich die Konstante der Gleichung (4) zusammen aus dem Diffusionskoeffizienten D und der Anfangskonzentration c_0 . Wenn c_0 sich nicht, oder ungefähr geradlinig verändert, muß auch in erster Annäherung:

$$K' = C' e^{-\frac{a}{T}} \quad (5)$$

sein.

Wir haben damit eine weitere Gesetzmäßigkeit gewonnen, die der Prüfung zugänglich ist, und aus der wir sehen können, ob die allgemeinen Vorstellungen, die wir uns über die Reaktionen im festen Zustande gemacht haben, richtig sind. Wie der praktische Teil der Arbeit ergibt, hat sich auch dieses Gesetz bestätigt.

¹⁾ Ber. d. Wiener Akad. Math.-nat. Kl. Abt. IIa 129 (1920), H. 6.

²⁾ *Compt. rend.* 174 (1922), 292.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 136 (1924), 337.

⁴⁾ l. c.

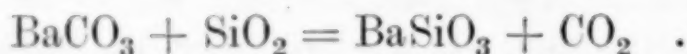
Der Chemismus der Reaktion.

Die gewonnenen Gesetze geben keine Auskunft über die Art der Verbindung, die bei den Umsetzungen im festen Zustande entsteht. Sie verlangen nur, daß die Schicht, durch die die einzelnen Komponenten hindurchdiffundieren, während der Reaktion stets in sich gleich gebaut ist. Da sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Entweder besteht die Zwischenschicht bei Verbindungsbildung nur aus einer einzigen Molekülart, die mit der nach Ablauf der Reaktion fertig gebildeten identisch ist. Oder sie setzt sich aus mehreren mehr basischen oder sauren Verbindungen zusammen, je nachdem die Schicht mehr der basischen oder sauren Komponente benachbart ist. Nur muß das Verhältnis der einzelnen Molekülarten in der Zwischenschicht dieselbe bleiben. Und das wird auch der Fall sein, solange noch freie Oxyde vorhanden sind. Die Möglichkeit der Uneinheitlichkeit der Schicht besteht ohne weiteres bei solchen Systemen, die mehrere Verbindungen aufweisen. Und gerade von festen sauren Oxyden, wie WO_3 , MoO_3 , UO_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , kennt man eine große Anzahl verschieden zusammengesetzter Verbindungen, wenn auch zum größten Teil nur wasserhaltig. Eine Entscheidung, ob die Reaktionsschicht einheitlich ist oder nicht, läßt sich bis jetzt noch nicht treffen.

Praktischer Teil.

Die Wahl des Untersuchungsmaterials.

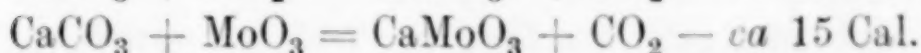
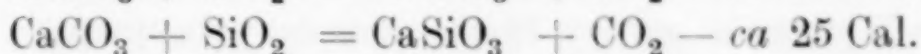
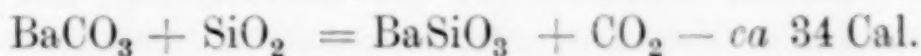
Während der qualitativen Vorversuche stellte es sich heraus, daß die Verhältnisse am einfachsten bei solchen Reaktionen zu übersehen sind, die nicht exotherm vonstatten gehen. Denn hier sind die Reaktionsgeschwindigkeiten auch am Anfang nicht zu schnell. Außerdem besteht bei diesen Systemen die Möglichkeit, die ganze Reaktion in sich isotherm verlaufen zu lassen. Endotherm können aber nur solche im festen Zustande sein, bei denen ein Gas entwickelt wird¹⁾, z. B.:



Andererseits bieten sie den großen Vorteil, die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Temperatur mit Hilfe eines einzigen Pulvergemisches während der Reaktion selbst fortlaufend zu bestimmen, was bei Systemen, die kein Gas entwickeln, unmöglich ist. Der mögliche Meßfehler wird dadurch auf ein Minimum reduziert.

¹⁾ G. TAMMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), 21.

Zur Untersuchung gelangten die Umsetzungen:



Es könnte bei den Reaktionen, die mit Gasentwicklung verbunden sind, die Möglichkeit bestehen, daß der maßgebende Faktor für die Reaktionsgeschwindigkeit nicht die Diffusion im festen Zustande, sondern die Diffusion des Gases aus dem Kristall ist. Wie aber die Untersuchung über mögliche Gleichgewichte bei den Reaktionen im festen Zustande ergeben hat¹⁾, geht die Diffusion des Gases sehr viel schneller vor sich, so daß auch hier der verantwortliche Teil der Reaktionsgeschwindigkeit der innere Platzwechsel im Kristall ist.

Die Apparatur.

Es war, wie aus dem Gesagten hervorgeht, die einfache Aufgabe zu lösen, Gasmengen, die bei hohen Temperaturen entwickelt werden, fortlaufend quantitativ zu messen. Dazu wurde eine Apparatur verwendet, die in Fig. 3 (I) abgebildet ist.

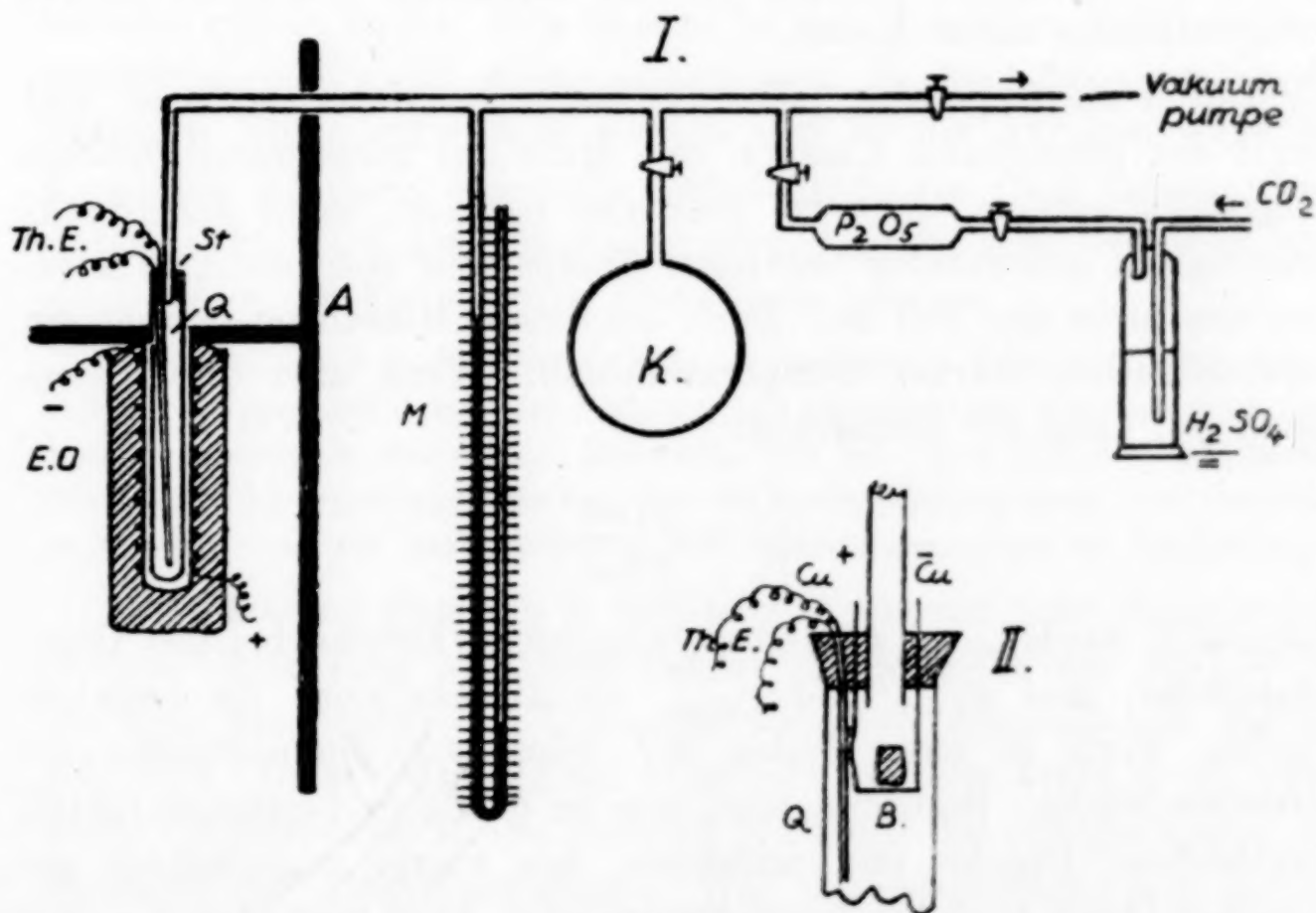


Fig. 3.

In einem kleinen elektrischen Ofen (EO) befand sich ein Reagenzglas aus Quarz (Q), in dem die Substanz und das Thermoelement (Th E) vorhanden war. An das Reagenzrohr schloß sich mit Hilfe von einem Asbest-Wasserglaspfropfen (St)

¹⁾ Noch nicht veröffentlicht.

und Picein vakuumdicht ein Glasrohr an, das zum Quecksilbermanometer (M), zum Kolben bekannten Volumens (K), zur Vakuumpumpe und zur Einlaßvorrichtung trockener Gase, Luft oder Kohlensäure, führte. Der Kolben K diente in der Hauptsache nur zur Bestimmung des unbekannten Volumens der Apparatur.

Bei den Messungen kam es darauf an, das Pulvergemisch schnell auf die gewünschte Temperatur zu bringen, um den durch die Anheizperiode bedingten Fehler möglichst zu verringern. Es mußte dazu Ofen und Reagenzglas angeheizt werden, bevor die Substanz in den Reaktionsraum gebracht wurde. Hierzu diente folgende Einwurfvorrichtung: Durch den Pfropfen St führten 2 Kupferdrähte (Cu). (In Figur 3 (II) ist der obere Teil des Reagenzglases vergrößert wiedergegeben.) An dem einem war ein kleines Blech (B) scharnierartig befestigt, dessen anderes Ende durch einen dünnen Stanniolstreifen mit dem zweiten Kupferdraht verbunden war. Auf dem Blech befand sich während des Anheizens des Ofens die Substanz in Form einer Pastille. War nun der Ofen auf konstanter Temperatur, so wurde mittels elektrischen Stromes der Stanniolstreifen durchgeschmolzen, und die Pastille fiel in den Reaktionsraum hinein. Damit erreichte man, daß 1 g der Substanz innerhalb 1—2 Minuten bis fast an die Reaktionstemperatur, und in 3—4 Minuten vollkommen an diese gebracht werden konnte. Einzelne Gemische ließen sich nur sehr schwer zu einer festen Pastille pressen. Hier befand sich das Pulver in einem kleinen Platintiegel von etwa $0,2\text{ cm}^3$ Fassungsvermögen. Dieser hing an einem Kupferfädchen, das zwischen die beiden Kupferdrähte gespannt war und mittels des elektrischen Stromes durchgeschmolzen werden konnte.

Durch die Apparatur sollte die Menge entwickelten Gases, und damit der prozentuale Umsatz, mit Hilfe des gemessenen Druckes festgestellt werden. Dies ist aber nur möglich, wenn die Druckmessung bei gleichmäßig bekannter Temperatur vorgenommen wird, was hier nicht der Fall ist. Denn bei diesen Messungen besteht ein außerordentlich starker Temperaturabfall. Wenn aber dieser stets gleich ist, kann die Beziehung:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_{1\text{ red.}}}{p_{2\text{ red.}}}$$

aufgestellt werden, wo p_1 und p_2 abgelesene Drucke bei der Ofentemperatur, und $p_{1\text{ red.}}$ und $p_{2\text{ red.}}$ die Drucke sind, die bestehen würden, wenn in allen Teilen der Apparatur Zimmertemperatur herrschen würde. Bestimmt man nun bei gleichem Temperaturabfall verschiedene Drucke und außerdem den zuerst und zuletzt gemessenen Druck auch bei Zimmertemperatur, kann man ohne weiteres die reduzierten berechnen. Daß diese Art der Reduzierung angängig ist, sieht man aus Tabelle 1. Es bedeuten p_{T-t} der bei dem Temperaturabfall gemessene Druck, $p_{\text{red.}}$ der daraus mit Hilfe der oben aufgestellten Beziehung berechnete, alles in Millimeter Quecksilber

angegeben. $p_{\text{best.}}$ wurde in der Weise erhalten, daß man p_{T-t} einstellte und auf Zimmertemperatur abkühlen ließ. Die bei 860° und 520° aufgezeichneten Zahlen sind Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten von $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ und $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ entnommen, während die Werte bei 550° speziell zur Prüfung der Möglichkeit dieses Verfahrens gewonnen wurde.

Tabelle 1.

Ofen- temperatur	Zimmer- temperatur	p_{T-t}	$p_{\text{red.}}$	$p_{\text{best.}}$	Diff.
860°	20,0°	30,0	24,8	24,8	0,0
		40,5	33,3	33,5	- 0,2
		50,8	42,4	42,0	+ 0,4
520°	20,0°	57,1	49,4	49,8	- 0,4
		71,4	62,5	62,2	+ 0,3
550°	19,0°	99,6	86,7	86,7	0,0
		155,1	135,6	135,0	+ 0,6
		222,0	183,5	184,2	- 0,7
		425,0	368,0	369,8	- 1,8
		550,0	480,0	478,0	+ 2,0

Die Reduzierung ist nur möglich, wenn der Temperaturabfall stets der gleiche bleibt. Dies ist aber bei den Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit nicht streng einzuhalten, da hier die Gase an der heißesten Stelle entwickelt werden und in die kälteren Teile der Apparatur strömen. Wenn die Entwicklung der Gase langsam vonstatten geht, wird die Abkühlung schnell genug sein, und man wird ohne Fehler die Reduzierung vornehmen können.

Erwähnt muß noch werden, daß der elektrische Ofen von den anderen Teilen der Apparatur durch Asbestplatten (A) abgeschlossen war, um diese nicht durch Strahlung zu erwärmen. Außerdem war der obere Teil des Quarzrohres mit einer Kühlvorrichtung versehen, um die Piceindichtung nicht zum Erweichen zu bringen, und um die Abkühlung der austretenden Gase zu beschleunigen.

Die Messung ging nun in folgender Weise vor sich: Nachdem die Einwurfvorrichtung zusammengesetzt und auf ihr die Pastille angebracht war, wurde das Quarzglas vorsichtig eingeschoben und abgedichtet. Dann wurde scharf evakuiert und zur Prüfung auf eventuelle Undichtigkeit einige Stunden gewartet. Es erfolgte darauf das Anheizen des Reaktionsraumes. War Temperaturkonstanz erreicht und der Druck abgelesen, ließ man das Präparat durch Durchschmelzen des Stanniolstreifens in den unteren Teil des Quarzrohres einfallen. Die Druckänderung mußte zuerst alle 10 Sekunden festgestellt werden, weil am Anfang Spuren von Wasser und adsorbierter

Luft abgegeben werden, und diese vom Gesamtdruck abgezogen werden müssen, um den eigentlichen Kohlensäuredruck zu erhalten. Während der Messung wurde darauf geachtet, daß Ofen- und Außentemperatur konstant blieb. Schwankungen im Ofen um 3°, außen um 0,5°, konnten nicht vermieden werden. War die Druckänderung sehr gering geworden, was meistens nach zwei Stunden der Fall war, wurde der Ofen entfernt und die Substanz dadurch schnell abgekühlt. Der reduzierte Enddruck konnte nach etwa einer Stunde abgelesen und daraus die anderen reduzierten Drucke berechnet werden. Zum Schlusse erfolgte die Bestimmung des Volumens.

Tabelle 2.

BaCO₃ + SiO₂ (1 : 10).

Angewandte Menge: 0,6430 g Mischung = 0,0344 g CO₂.

Volumen: 54,2 cm³.

Temperatur des Ofens: 800°; Temperatur außen: 11,5°.

Zeit	Temp.	<i>p</i> _{gem.}	<i>p</i> _{red.}	<i>p</i> _{CO₂}	cm ³	%
0	800°	0	0	0	53,8	0
10''		4	3,2	0		0
30''	760°	5,7	4,5	0		0
40''		5,7	4,5	0		0
1'	780°	5,7	4,5	0		0
20''		6,0	4,7	0,2		0,08
2'	790°	6,4	5,1	0,6	53,9	0,2
4'	800°	9,2	7,3	2,8		1,1
6'	konst.	12,5	9,9	5,4		2,1
8'		16,0	12,7	8,2		3,2
10'		18,1	14,3	9,8		3,8
15'		23,2	18,4	13,9	54,0	5,4
20'		27,4	21,7	17,2		6,7
30'		33,8	26,8	22,3		8,7
40'		39,4	31,2	26,7		10,4
50'		43,5	34,4	29,9	54,1	11,6
60'		47,1	37,3	32,8		12,8
70'		49,9	39,5	35,0		13,7
80'		52,5	41,6	37,1		14,5
90'		54,9	43,5	39,0		15,3
100'		56,9	45,0	40,5		15,8
110'		58,7	46,5	42,0		16,4
120'		60,6	48,0	43,5	54,2	17,0
Nach Abkühlen . . .		48,0				
Bei quantitativen Umsatz				256,0	54,2	

Als Beispiel möge die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems BaCO₃ + SiO₂ bei 800° angeführt werden. Tabelle 2 gibt das Ergebnis dieser Messung wieder. Man sieht, daß beim Einwerfen der

Pastille die Temperatur des Reaktionsraumes um etwa 40° sinkt, nach zwei Minuten sich aber nur noch 10° unterhalb der gewünschten befindet, und nach vier Minuten diese wieder erreicht hat. In der 3. Kolumne ist der gemessene Druck in Millimetern angegeben; daraus wurde mit Hilfe des Enddruckes bei 120 Minuten, der sowohl bei 800° , als auch bei $11,5^{\circ}$ bestimmt ist, nach $p_{\text{red.}}:p_{\text{gem.}} = 48,0:60,6$ der reduzierte Druck festgestellt. Von diesen muß der Gasdruck, der sich in den ersten 30 Sekunden eingestellt hat, abgezogen werden, und man gelangt so zum eigentlichen Kohlensäuredruck bei $11,5^{\circ}$ (5. Kolumne). In der zweitletzten Reihe ist das Volumen angegeben, das sich während der Messung durch die Änderung des Meniskus vom Quecksilbermanometer ein wenig vergrößert. Da $0,0344 \text{ g CO}_2$, die gesamte Kohlensäuremenge der Mischung, bei einem Volumen von $54,2 \text{ cm}^3$ und einer Temperatur von $11,5^{\circ}$ einen Druck von $256,0 \text{ mm}$ besitzen würde, ist der Prozentgehalt leicht zu berechnen (7. Kolumne).

Wegen der Erhitzung des Präparates am Anfang der Reaktion muß von der gemessenen Zeit eine Zahl abgezogen werden, um zu der wirklichen Reaktionszeit zu gelangen. Diese Zahl findet man am einfachsten, indem man die Anfangsreaktion aufzeichnet und die gefundene Kurve von dem Zeitpunkt,

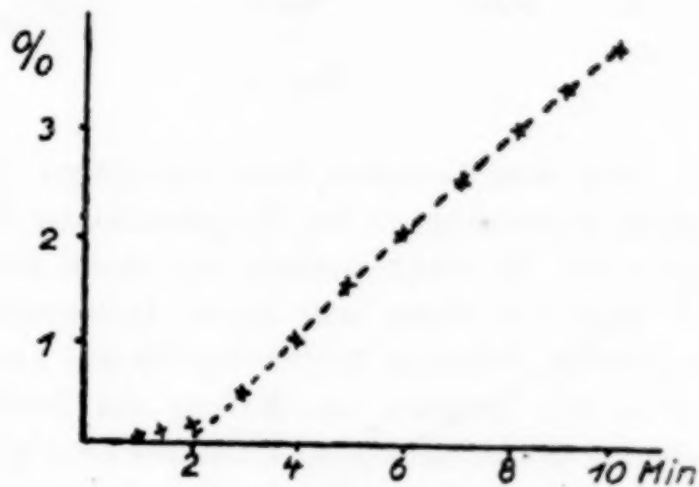


Fig. 4.

wo die Reaktionstemperatur erreicht ist, nach rückwärts extrapoliert. In Fig. 4 ist dies an dem Beispiel der Tabelle 2 ausgeführt. Man findet hier etwa zwei Minuten, die abzuziehen sind.

Auf diese eben beschriebene Art wurden sämtliche untersuchten Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit im System



Die Erhitzungskurve eines molaren Gemisches von BaCO_3 und SiO_2 gibt keine Andeutung, von welcher Temperatur an merkbare Reaktion eintritt. Da das System sich unter Wärmeabsorption umsetzt, hätte eine Verlangsamung des Temperaturanstieges im Gegensatz zu dem der Ofentemperatur stattfinden müssen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber zu gering, um diese Verlangsamung hervorzurufen. Man hat hier, wo ein Gas als Reaktionsprodukt auftritt, aber

noch ein anderes Verfahren, um festzustellen, wenn die Reaktion merklich wird.¹⁾ Wenn man in einer Apparatur, die vakuumdicht abgeschlossen ist und Druckmessungen gestattet, die Mischung stetig anheizt, muß bei dem Beginn der merklichen Reaktion der Druck stärker zunehmen, als dem Druckanstieg durch die Temperatur entspricht. In Fig. 5 ist eine Temperaturdruckkurve von etwa 10 g $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ aufgezeichnet. Aus ihr ist zu entnehmen, daß von etwa 700° an eine merkbare Umsetzung stattfindet, von einer Temperatur, die anscheinend

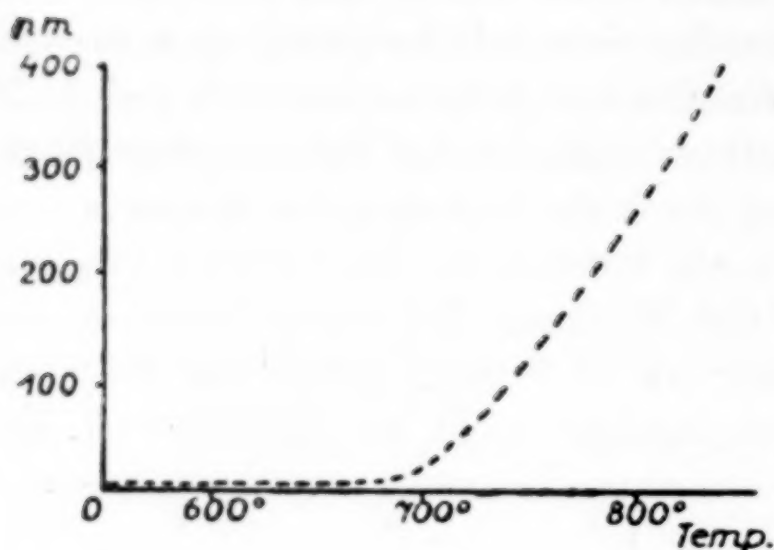


Fig. 5.

dem Beginn des inneren Platzwechsels von SiO_2 eigentümlich ist. TAMMANN²⁾ stellte nämlich fest, daß Kieselsäure im allgemeinen bei 750—775° zu reagieren beginnt. Bei den von TAMMANN benutzten Erhitzungskurven muß nun aber die Reaktionsgeschwindigkeit so schnell sein, daß dadurch eine Erhöhung des Temperaturanstieges stattfinden kann. Es ist sehr leicht möglich, daß die merkliche Reaktion schon unterhalb 750° anfängt.

Aus dem Gesagten darf mit einiger Wahrscheinlichkeit gefolgert werden, daß die Kieselsäure in der Hauptsache der diffundierende Teil in dem gebildeten Silikat ist. Es wurde deshalb mit einem großen Überschuß von SiO_2 gearbeitet, und zwar mit einem sehr feinen Quarzpulver, da die aus gefällter Kieselsäure hergestellte Substanz hartnäckig Spuren von Wasser und Gas absorbiert. Diese werden nur langsam am Anfang der Reaktion abgegeben, wodurch eine Berechnung des prozentualen Umsatzes unmöglich gemacht wird. Der Quarz wurde etwa in der zehnfach molaren Menge angewandt. Bei diesem Mischungsverhältnis konnten 0,6 g, die zu den Messungen benutzt wurden, bei quantitativem Umsatz 0,032 g Kohlensäure entwickeln, die bei einem Volumen von etwa 55 cm³ und bei einer Temperatur von 20° einen Druck von rund 240 mm ausüben würden. 1 mm Druck zeigt also etwa 0,4% Umsatz an. Wenn man die Temperaturschwankungen, die Ablesefehler, die Umrechnungen der gemessenen auf gewöhnliche Drucke, die Reduktion der Zeit auf die wahre Reaktionszeit berücksichtigt, wird die Fehlergrenze bis zur 10. Minute etwas über 1%, von da ab höchstens 0,8% betragen.

In den Tabellen 3—7 sind die Ergebnisse der Messungen bei Temperaturen von 800—890° wiedergegeben. Sämtliche Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich zwanglos und sehr gut durch die theoretisch abgeleitete Gleichung (4):

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2 = k' \cdot z_{\text{red.}} = k'(z - 2)$$

¹⁾ D. BALAREW, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 89.

²⁾ I. c.

wiedergeben, wobei $z_{\text{red.}}$ die wahre Reaktionszeit bedeutet, die in allen Fällen durch Abzug von zwei Minuten aus der gemessenen Zeit ermittelt wurde. Wie die Tabellen zeigen, sind die Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Werten niemals größer, als es die Fehlergrenze erlaubt.

Tabelle 3.
Temperatur = 800°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	0	0	—	25	23	7,7	7,8	— 0,1
2	—	0,2	0	—	30	28	8,7	8,6	+ 0,1
3	1	0,5	1,8	— 1,3	40	38	10,4	10,2	+ 0,2
4	2	1,0	2,4	— 1,4	50	48	11,6	11,1	+ 0,5
5	3	1,5	2,9	— 1,4	60	58	12,8	12,2	+ 0,6
6	4	2,1	3,3	— 1,2	70	68	13,7	13,1	+ 0,6
7	5	2,6	3,5	— 0,9	80	78	14,5	14,0	+ 0,5
8	6	3,2	4,1	— 0,9	90	88	15,3	14,8	+ 0,5
10	8	3,8	4,6	— 0,8	100	98	15,8	15,6	+ 0,2
15	13	5,4	5,9	— 0,5	110	108	16,4	16,3	+ 0,1
20	18	6,7	6,9	— 0,2	120	118	17,0	17,0	0,0

$$k' = 0,000031$$

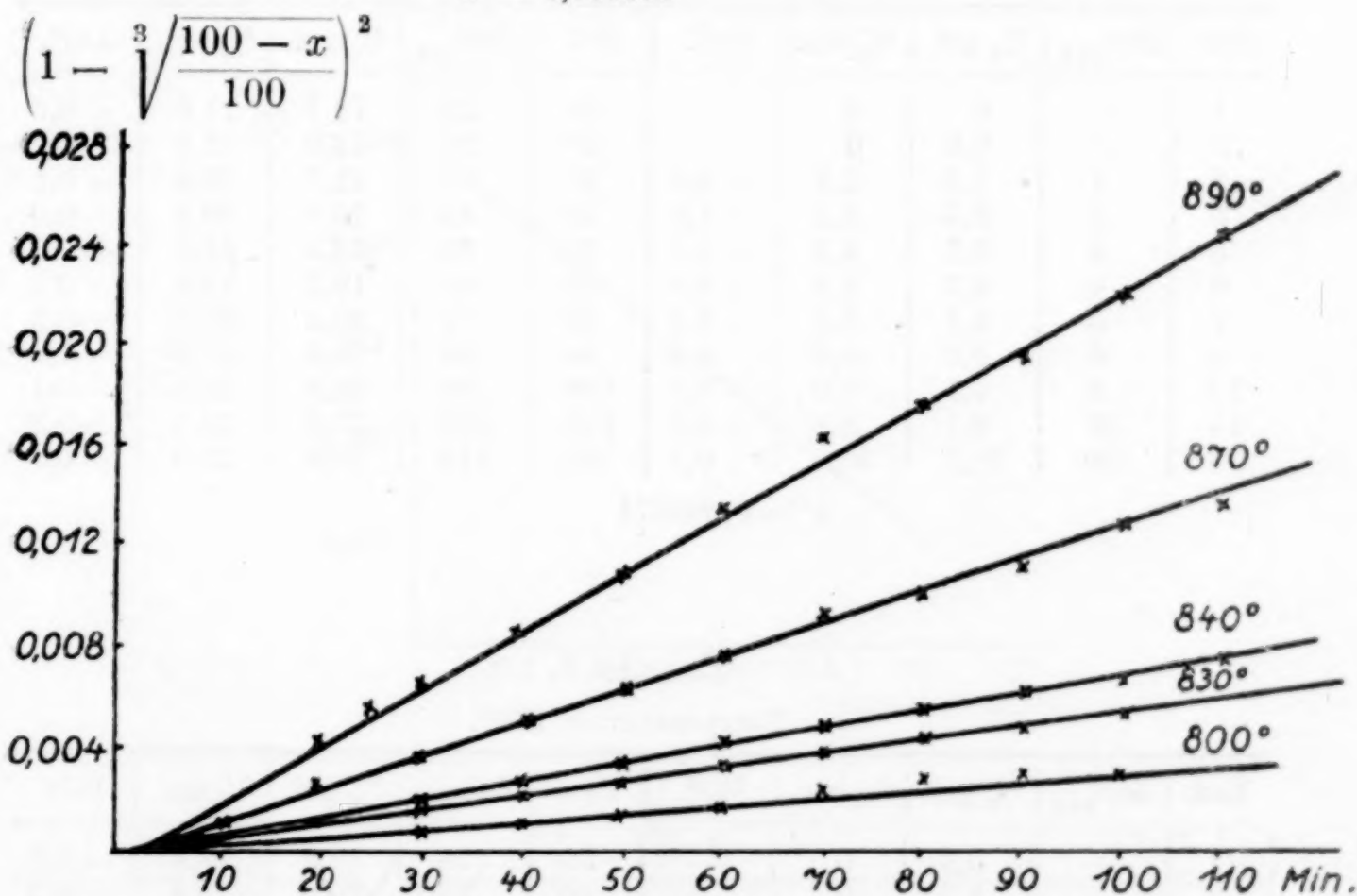


Fig. 6.

Fig. 6 gibt die graphische Darstellung der Resultate wieder. Hier ist der Ausdruck $\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2$ in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Wie die Theorie verlangt, kann man durch die ermittelten Punkte ohne weiteres gerade Linien ziehen.

Tabelle 4.

Temperatur = 830°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	0	0	—	25	23	10,8	10,5	+ 0,3
2	—	0,7	0	—	30	28	12,0	11,7	+ 0,3
3	1	2,1	2,3	- 0,2	40	38	13,4	13,4	0,0
4	2	3,1	3,1	0,0	50	48	14,6	15,2	- 0,6
5	3	4,0	3,9	+ 0,1	60	58	16,3	16,4	- 0,1
6	4	4,7	4,5	+ 0,2	70	68	17,6	17,6	0,0
7	5	5,4	5,0	+ 0,4	80	78	18,7	18,8	- 0,1
8	6	6,1	5,5	+ 0,6	90	88	19,5	19,9	- 0,4
10	8	7,1	6,3	+ 0,8	100	98	20,5	21,0	- 0,5
15	13	9,0	8,0	+ 1,0	110	108	22,0	21,9	+ 0,1
20	18	10,0	9,4	+ 0,6	120	118	22,7	22,8	- 0,1

$$k' = 0,000059$$

Tabelle 5.

Temperatur = 840°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	0	0	—	25	23	12,1	11,6	+ 0,5
2	—	0,6	0	—	30	28	13,0	12,8	+ 0,2
3	1	1,5	2,5	- 1,0	35	33	13,7	13,8	- 0,1
4	2	2,5	3,5	- 1,0	50	48	16,5	16,5	0,0
5	3	3,2	4,3	- 1,1	60	58	18,1	18,0	+ 0,1
6	4	4,3	4,9	- 0,6	70	68	19,2	19,5	- 0,3
7	5	5,1	5,5	- 0,4	80	78	20,4	20,7	- 0,3
8	6	6,0	6,0	0,0	90	88	21,8	21,9	- 0,1
10	8	7,1	7,0	+ 0,1	100	98	22,9	23,0	- 0,1
15	13	9,1	8,8	+ 0,3	105	103	23,3	23,5	- 0,2
20	18	10,2	10,3	- 0,1	120	118	24,8	25,0	- 0,2

$$k' = 0,000071$$

Tabelle 6.

Temperatur = 870°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	0,3	0	—	30	28	16,9	17,1	- 0,2
2	—	1,7	0	—	40	38	20,0	19,8	+ 0,2
3	1	2,8	3,4	- 0,6	50	48	22,4	22,0	+ 0,4
4	2	4,3	4,7	- 0,4	60	58	24,0	24,0	0,0
5	3	5,9	5,9	0,0	70	68	26,4	25,8	+ 0,6
6	4	7,0	6,7	+ 0,3	80	78	27,3	27,5	- 0,2
8	6	8,8	8,2	+ 0,6	90	88	28,4	29,0	- 0,6
10	8	10,2	9,5	+ 0,7	100	98	30,2	30,4	- 0,2
15	13	11,6	12,0	+ 0,4	110	108	31,0	31,7	- 0,7
20	18	14,6	14,0	+ 0,6	120	118	32,8	33,0	- 0,2

$$k' = 0,000132$$

Tabelle 7.
Temperatur = 890°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	0,3	—	—	25	23	21,0	20,1	+ 0,9
2	—	2,0	—	—	30	28	22,4	22,0	+ 0,4
3	1	3,2	4,4	− 1,2	40	38	25,2	25,2	0,0
4	2	5,0	6,2	− 1,2	50	48	28,0	28,0	0,0
5	3	6,3	7,5	− 1,2	60	58	31,1	30,6	+ 0,5
6	4	7,4	8,7	− 1,3	70	68	33,7	32,7	+ 1,0
7	5	8,5	9,7	− 1,2	80	78	35,0	34,7	+ 0,3
8	6	9,6	10,6	− 1,0	90	88	36,3	36,4	− 0,1
10	8	11,4	12,2	− 0,8	100	98	37,6	38,2	− 0,6
15	13	15,0	15,4	− 0,4	110	108	39,4	39,9	− 0,5
20	18	18,3	17,9	+ 0,4	120	118	41,2	41,4	− 0,2

$k' = 0,000225$

In Tabelle 8 ist die Abhängigkeit der experimentell ermittelten Konstanten k' von der Temperatur wiedergegeben. Sie läßt sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$6,82 - \log k' = \frac{12\,200}{T}.$$

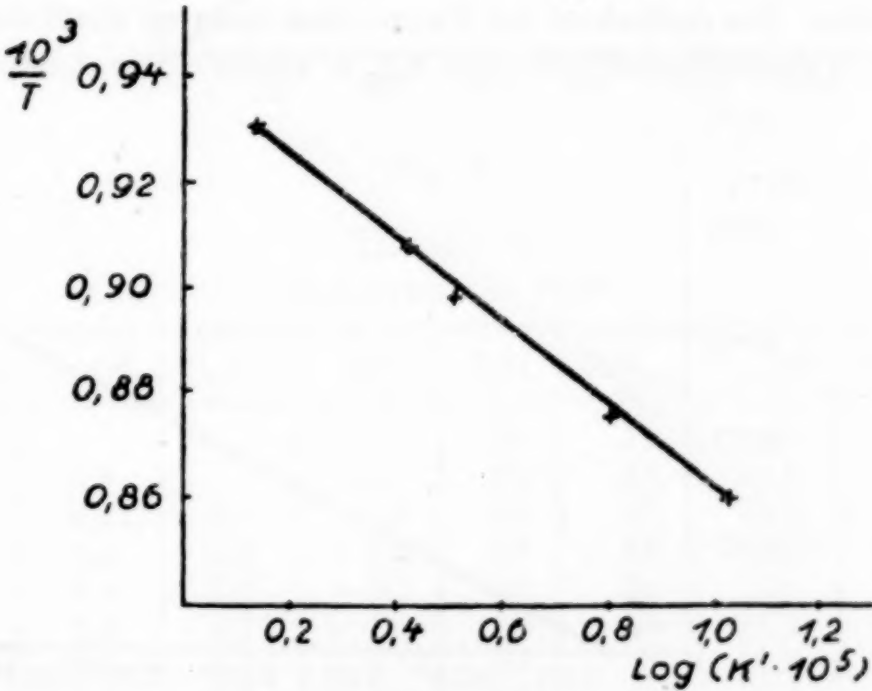


Fig. 7.

Tabelle 8.

t	T	k' gef.	k' ber.	Differenz
800	1073	0,000031	0,000030	+ $0,1 \cdot 10^{-5}$
830	1103	0,000059	0,000058	+ $0,1 \cdot 10^{-5}$
840	1113	0,000071	0,000071	$\pm 0,0$
870	1143	0,000132	0,000146	− $1,4 \cdot 10^{-5}$
890	1163	0,000225	0,000214	+ $1,1 \cdot 10^{-5}$

Trägt man den Logarithmus von k' in Abhängigkeit von $1/T$ auf, so muß man eine Gerade erhalten, wie aus Fig. 7 zu ersehen ist.

Die Unterschiede der gefundenen und berechneten Werte liegen innerhalb der Fehlergrenze, was leicht zu erkennen ist, wenn man die theoretischen Temperaturen mit Hilfe der Gleichung und der gefundenen k' -Werte errechnet. Sie weichen nie mehr als $3-4^\circ$ von den experimentell bestimmten ab. Formt man die obige Gleichung in eine e -Funktion um, so erhält man:

$$k' = 6,62 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{28\,090}{T}},$$

die identisch ist mit der Gleichung (5). Es ist also auch hier Übereinstimmung mit der Theorie vorhanden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit im System



Wie Vorversuche ergaben, beginnt die Reaktion erst bei Temperaturen, bei denen der Kohlensäuredruck des reinen Calciumcarbonats schon ziemlich erheblich geworden ist. Um den Beginn der merklichen Reaktion feststellen zu können, darf deshalb bei der Aufnahme einer Temperaturdruckkurve nicht vom Druck Null ausgegangen werden, sondern es muß ein größerer Kohlensäuredruck vorgelegt werden. Die Aufnahme der Kurve einer molaren Mischung von Calciumcarbonat und Kieselsäureanhydrit gibt Fig. 8 wieder. Der Anstieg des Druckes

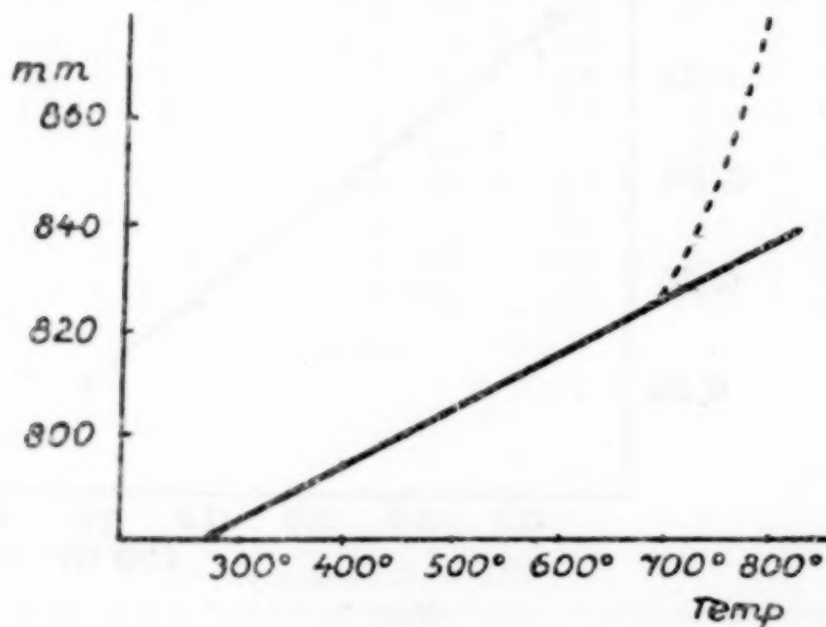


Fig. 8.

mit der Temperatur geht bis 700° gleichmäßig vor sich, um von da ab stark abzuweichen und sich zu vergrößern. Der merkliche Reaktionsbeginn liegt also auch hier bei der Temperatur, die der Kieselsäure eigentümlich ist. Aus diesem Grunde wurde wiederum ein Mischungsverhältnis gewählt, in dem die Kieselsäure stark überwog. In dem Pulvergemisch befand sich CaCO_3 und SiO_2 im ungefähren molaren Verhältnis 1:10. 1 g Mischung können dabei 0,0530 g CO_2 bei quantitativen Ersatz durch SiO_2 entwickeln.

Bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit ist darauf zu achten, daß man von Anfang an bei einem Kohlensäuredruck arbeitet,

der oberhalb des Dissoziationsdruckes des reinen Calciumcarbonats liegt. Durch das Vorlegen eines höheren Kohlensäuredruckes — es sind bei 800° etwa 400 mm notwendig — ist die Meßmethode aber mit einem größeren Fehler behaftet, als bei solchen Systemen, bei

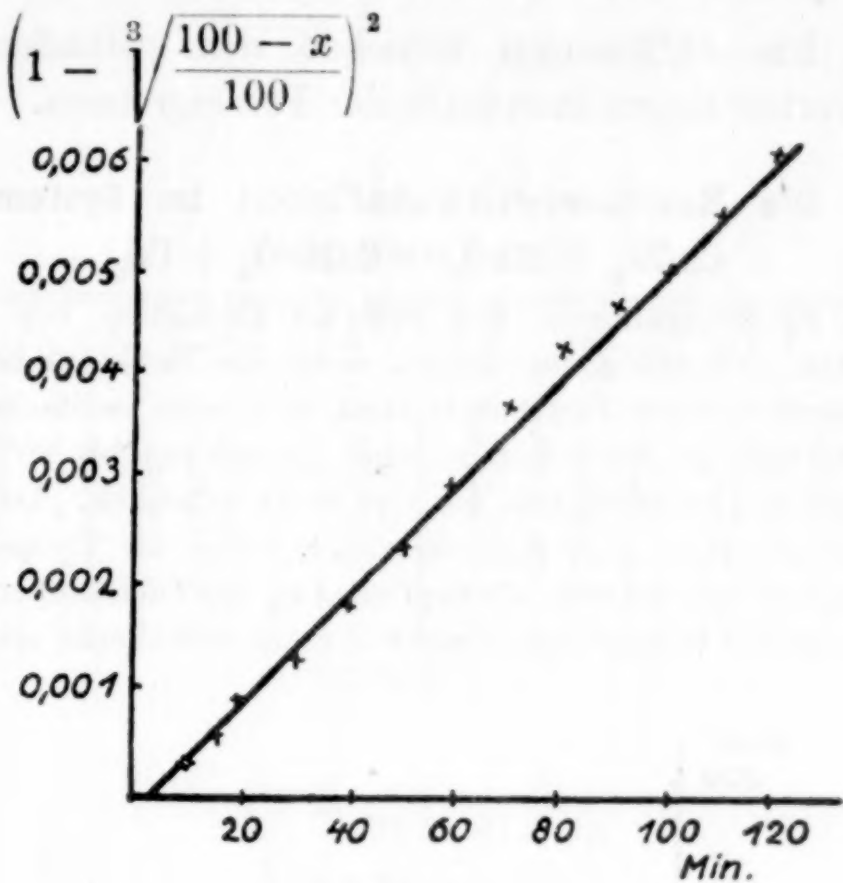


Fig. 9.

Tabelle 9.
Temperatur = 830°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	0	—	—	20	18	8,6	8,8	— 0,2
2	—	0,1	—	—	30	28	10,3	10,9	— 0,6
3	1	0,2	2,1	— 1,9	40	38	12,2	12,7	— 0,5
4	2	0,6	3,0	— 2,4	50	48	13,9	14,2	— 0,3
5	3	1,5	3,6	— 2,1	60	58	15,4	15,4	0,0
6	4	2,4	4,2	— 1,8	70	68	17,1	16,6	+ 0,5
7	5	2,9	4,6	— 1,7	80	78	18,3	17,8	+ 0,5
8	6	3,4	5,2	— 1,8	90	88	19,1	18,8	+ 0,3
9	7	4,1	5,5	— 1,4	100	98	19,9	19,7	+ 0,2
10	8	4,8	5,9	— 1,1	110	108	20,8	20,7	+ 0,1
15	13	7,0	7,5	— 0,5	120	118	21,6	21,5	+ 0,1

$k' = 0,000051$

denen vom Druck 0 angefangen werden konnte. Außerdem war die Apparatur nur für Messungen bis etwas über eine Atmosphäre geeignet. Aus diesen Gründen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit nur bei einer Temperatur bestimmt, hier aber auf gute Temperaturkonstanz besonders geachtet. Tabelle 9 und Fig. 9 geben das Resultat bei 830° wieder. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von

der Zeit wird in Übereinstimmung mit der Theorie durch die Gleichung:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2 = 0,000051 \cdot z_{\text{red.}} = 0,000051 (z - 2)$$

dargestellt. Die Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Werten liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit im System



Aus der Erhitzungskurve eines molaren Gemisches von $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ kann man keine Andeutung entnehmen, wann die Reaktion beginnt. Das ist etwas verwunderlich, denn TAMMANN¹⁾ fand, daß beim zweifachen Erhitzen auf etwa 700° innerhalb je 200 Sekunden eine Umsetzung bis 90% stattgefunden hat; die Reaktionsgeschwindigkeit ist also recht erheblich. Da die Reaktionswärme sich zu ungefähr - 15 Kal. errechnet, hätte der Temperaturanstieg im Gemisch langsamer sein müssen, als dem Anstieg der Ofentemperatur entspricht. Möglicherweise ist die Wärmetönung nicht so stark endotherm, als die Berechnung ergibt.

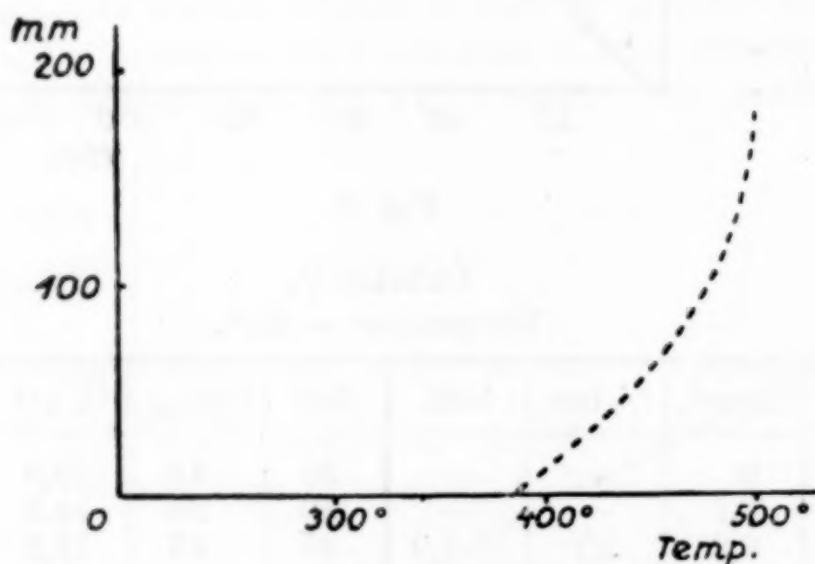


Fig. 10.

Aus der Temperaturdruckkurve liest man den Beginn einer merklichen Reaktion bei 400° ab (Fig. 10), einer Temperatur, die der Molybdänsäure eigentümlich ist.¹⁾ Es ist also wahrscheinlich, daß MoO_3 in der Hauptsache der diffundierende Teil ist, wie überhaupt in vielen Fällen das saure Oxyd bei Verbindungsbildung maßgebend für die Diffusion im festen Zustande ist.

Das Mischungsverhältnis von CaCO_3 und MoO_3 betrug auch hier etwa 1 : 10. Bei 0,55 g Gemisch, die zu den Messungen verwandt wurden, gleich 0,0159 g Kohlensäure kann bei quantitativem Umsatz ein Druck von etwa 120 mm in der Apparatur von 55 cm³ Inhalt bei 20° C entstehen. Die Fehlergrenze ist demnach hier etwas größer anzusetzen, als bei dem System $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$. Sie wird aber 1% höchstens am Anfang der Messung ein wenig überschreiten dürfen, während nach etwa 10 Minuten die Grenze unter 1% liegt.

¹⁾ l. c.

Die Tabellen 10—16 zeigen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zeit bei den Temperaturen 487—550°. Sie läßt sich auch hier wiedergeben durch die Gleichung:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2 = k' \cdot z_{\text{red.}} = k'(z - 1,5).$$

Tabelle 10.
Temperatur = 487°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	0,3	—	—	40	38,5	10,8	10,8	0,0
2	0,5	1,1	1,3	— 0,2	51	49,5	12,1	12,0	+ 0,1
3	1,5	2,0	2,2	— 0,2	60	58,5	13,3	13,1	+ 0,2
5	3,5	3,3	3,3	0,0	70	68,5	14,1	14,2	— 0,1
10	8,5	5,1	5,5	— 0,4	80	78,5	14,9	15,1	— 0,2
20	18,5	7,7	7,5	+ 0,2	90	88,5	15,7	16,0	— 0,3
30	28,5	9,4	9,3	+ 0,1	100	98,5	16,8	16,8	0,0

$k' = 0,000036$

Tabelle 11.
Temperatur = 493°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	0,4	—	—	30	28,5	12,5	13,2	— 0,7
2	0,5	1,9	2,0	— 0,1	40	38,5	15,2	15,2	0,0
3	1,5	3,0	3,1	— 0,1	50	48,5	17,1	16,9	+ 0,2
4	2,5	4,2	4,0	+ 0,2	60	58,5	18,5	18,5	0,0
5	3,5	5,0	4,7	+ 0,3	70	68,5	19,8	19,9	— 0,1
10	8,5	7,8	7,4	+ 0,4	80	78,5	21,3	21,2	+ 0,1
15	13,5	9,3	9,2	+ 0,1	90	88,5	22,6	22,3	+ 0,3
20	18,5	10,3	10,6	— 0,3	100	98,5	23,4	23,5	— 0,1

$k' = 0,000074$

Tabelle 12.
Temperatur = 505°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	0,2	—	—	40	38,5	23,5	24,2	— 0,7
2	0,5	1,2	3,0	— 1,8	50	48,5	27,7	26,8	+ 0,9
4	2,5	4,0	6,5	— 2,5	61	59,5	29,4	29,5	— 0,1
5	3,5	5,2	7,8	— 2,6	70	68,5	31,9	31,3	+ 0,6
10	8,5	10,2	11,9	— 1,7	81	79,5	33,8	33,4	+ 0,4
20	18,5	17,0	17,2	— 0,2	90	88,5	35,0	35,0	0,0
30	28,5	21,0	21,1	— 0,1	100	98,5	36,6	36,7	— 0,1

$k' = 0,00020$

Tabelle 13.

Temperatur = 520°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	0,8	—	—	40	38,5	33,4	33,9	− 0,5
2	0,5	2,4	4,4	− 2,0	50	48,5	37,4	37,4	0,0
5	3,5	9,1	11,2	− 2,1	60	58,5	40,8	40,4	+ 0,4
10	8,5	16,6	17,8	− 1,2	70	68,5	43,3	43,2	+ 0,1
15	13,5	20,4	21,2	− 0,8	81	79,5	46,5	45,8	+ 0,7
20	18,5	24,5	24,5	0,0	91	89,5	48,5	48,1	+ 0,4
30	28,5	29,5	29,7	− 0,2	100	98,5	50,5	49,9	+ 0,6

$$k' = 0,00043$$

Tabelle 14.

Temperatur = 524°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	0,7	—	—	40	38,5	40,3	41,1	+ 0,2
2	0,5	2,3	5,2	− 1,9	50	48,5	45,9	45,2	+ 0,7
6	4,5	12,1	15,7	− 3,6	60	58,5	49,1	48,7	+ 0,4
10	8,5	17,9	21,1	− 3,2	70	68,5	52,5	51,8	+ 0,7
15	13,5	24,7	26,0	− 1,3	80	78,5	55,0	54,5	+ 0,5
20	18,5	29,6	30,1	− 0,5	90	88,5	57,8	57,1	+ 0,7
30	28,5	36,3	36,3	0,0	100	98,5	60,0	59,7	+ 0,3

$$k' = 0,00068$$

Tabelle 15.

Temperatur = 540°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	0,8	—	—	30	28,5	48,7	48,8	− 0,1
2	0,5	3,1	7,8	− 4,7	40	38,5	55,6	54,7	+ 0,9
4	2,5	12,1	16,7	− 4,6	50	48,5	60,0	59,6	+ 0,4
5	3,5	15,9	19,7	− 3,8	61	59,5	64,2	64,0	+ 0,2
10	8,5	27,2	29,3	− 2,1	70	68,5	67,5	67,3	+ 0,2
15	13,5	34,9	35,8	− 0,9	80	78,5	70,0	70,1	− 0,1
20	18,5	40,5	40,9	− 0,4	90	88,5	72,8	72,8	0,0
25	23,5	45,6	45,1	+ 0,5	100	98,5	74,8	75,1	− 0,3

$$k' = 0,0014$$

Tabelle 16.

Temperatur = 550°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Dfif.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	1,1	—	—	20	18,5	57,5	56,1	+ 0,6
2	0,5	5,8	11,3	− 5,5	25	23,5	61,9	61,1	+ 0,7
4	2,5	18,9	24,1	− 5,2	30	28,5	66,0	65,3	+ 0,7
5	3,5	24,9	28,1	− 3,2	40	38,5	72,8	71,9	+ 0,9
10	8,5	40,4	41,2	− 0,8	50	48,5	77,2	77,0	+ 0,2
15	13,5	50,2	49,7	+ 0,5	60	58,5	80,2	81,0	− 0,8

$$k' = 0,0031$$

Die reduzierte Zeit erhält man bei diesem System durch Abzug von 1,5 von der gemessenen. Die Differenzen der berechneten und gefundenen Werte fallen von 10 Minuten an überall innerhalb der Fehlergrenzen zusammen. Das kann auch aus den Figg. 11 und 12 entnommen werden, wo wiederum der Ausdruck $\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}}\right)^2$

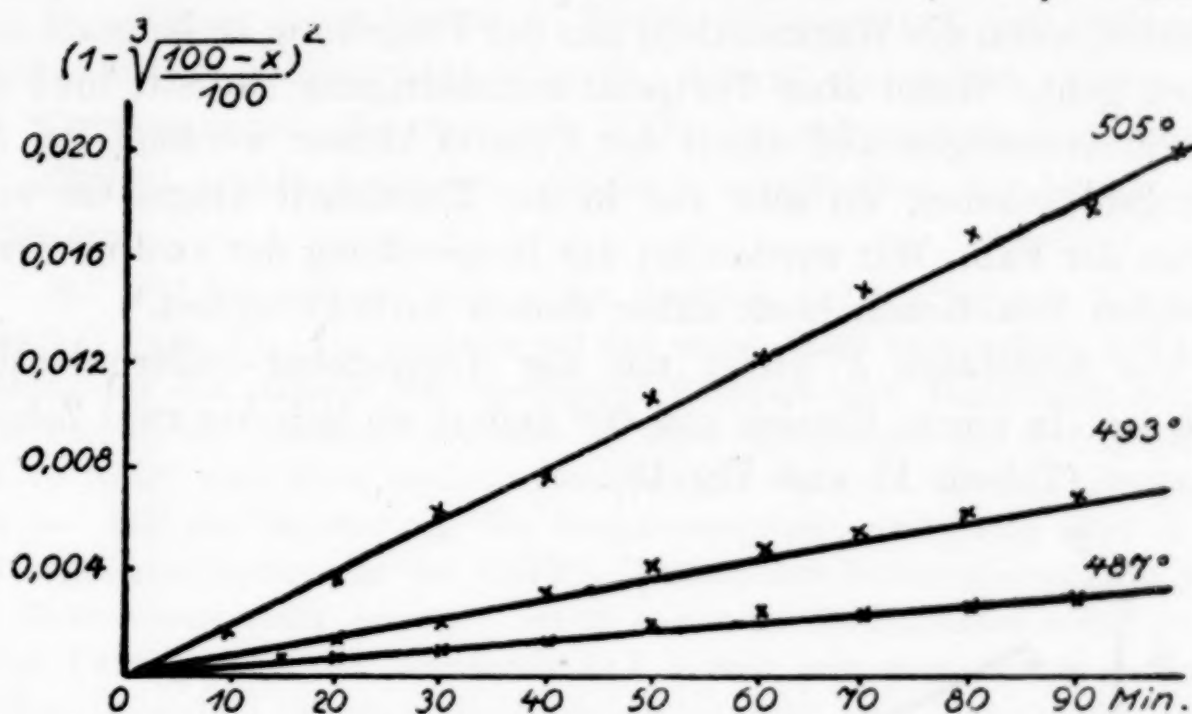


Fig. 11.

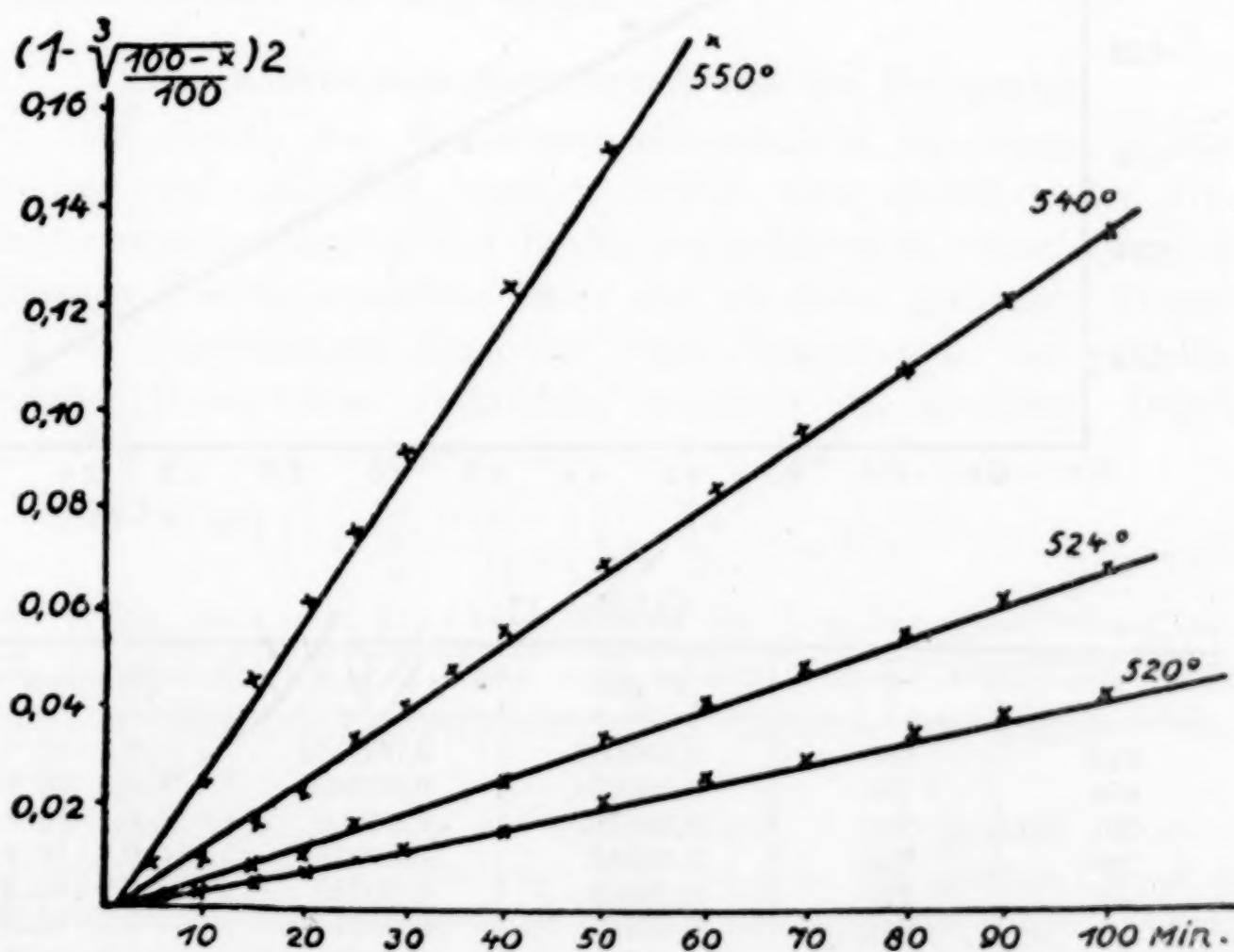


Fig. 12.

in Abhängigkeit von der Zeit gesetzt ist; die Geradlinigkeit ist in allen Fällen streng erfüllt.

Die Anfangsreaktion liegt dagegen von 500° an aufwärts stets unterhalb der theoretischen, und zwar steigt die Differenz mit der Temperatur an. Der Grund hierfür ist in folgendem zu suchen: Durch die negative Wärmetönung muß sich die Reaktionsschicht ein wenig abkühlen, wenn die Wärmezufuhr aus der Umgebung zu langsam von-statten geht. Wenn aber Temperaturerniedrigung eintritt, muß das Diffusionsvermögen und damit der Umsatz kleiner werden. Bei den Anfangsreaktionen, wo sehr viel in der Zeiteinheit umgesetzt wird, ist dies der Fall. Wir werden bei der Besprechung der exotherm ver-laufenden Reaktionen noch näher darauf zurückkommen.¹⁾

Die Konstante k' steigt mit der Temperatur außerordentlich stark an. In einem Bereich von 60° ändert sie sich um zwei Zehner-potenzen (Tabelle 17 und Fig. 13).

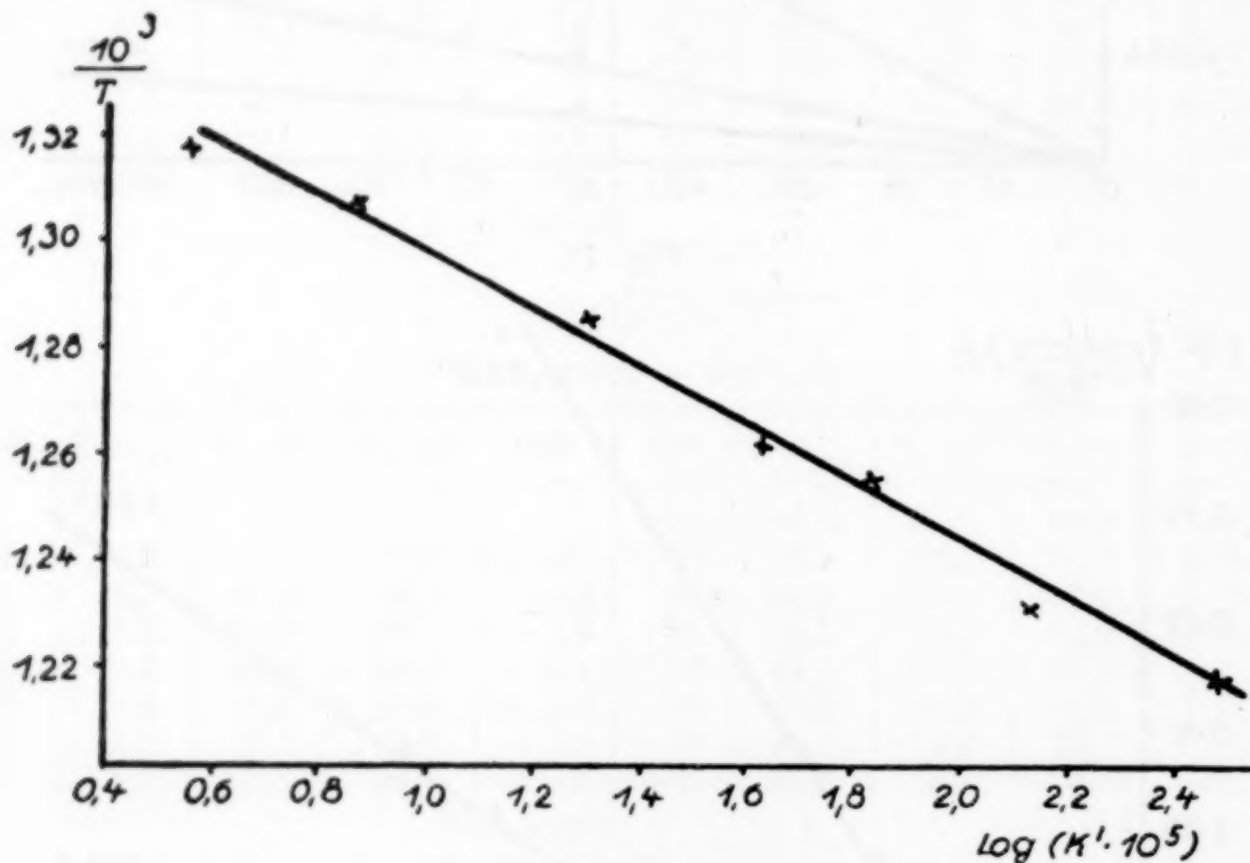


Fig. 13.

Tabelle 17.

t	T	k' gef.	k' ber.	Differenz
487	760	0,000036	0,000043	$- 0,7 \cdot 10^{-5}$
493	766	0,000074	0,000066	$+ 0,8 \cdot 10^{-5}$
505	778	0,00020	0,00016	$+ 0,4 \cdot 10^{-4}$
520	793	0,00043	0,00046	$- 0,3 \cdot 10^{-4}$
524	797	0,00068	0,00059	$+ 0,9 \cdot 10^{-4}$
540	813	0,0014	0,0017	$- 0,3 \cdot 10^{-3}$
550	823	0,0031	0,0033	$- 0,2 \cdot 10^{-3}$

¹⁾ Mitteilung II dieser Reihe.

Die Abhängigkeit von k' mit der Temperatur wird wiedergegeben durch die Gleichung:

$$20,3 - \log k' = \frac{18750}{T},$$

oder als e -Funktion:

$$k' = 2,10^{20} \cdot e^{-\frac{43170}{T}}.$$

Die daraus berechneten k' -Werte stimmen mit den gefundenen innerhalb der Fehlergrenze überein; das ist daraus zu ersehen, daß die Temperaturen, die man mit Hilfe der gefundenen k' -Werte und der Formel erhält, von den praktisch ermittelten um höchstens 4° differieren.

Bei 487° hat sich am Anfang der Reaktion nur 1% in einer Minute umgesetzt (Tabelle 10). Da dürfte es auf den ersten Blick verwundern, daß bei der Bestimmung des Anfangs der merklichen Reaktion eine Temperatur von 400° gefunden wurde. Rechnet man nun für diese Temperatur die Anfangsreaktion aus, so findet man einen prozentualen Umsatz von etwa 0,075% in der ersten Minute. Für die Bestimmung des Reaktionsbeginns wurde 10 g eines molaren Gemenges genommen, das bei 0,075% Umsatz eine Druckzunahme von 10 mm bei Zimmertemperatur erzeugt. Wenn auch die Reaktionsgeschwindigkeit in einem Pulvergemisch im Verhältnis 1:1 kleiner sein wird, als in einem mit großem Überschuß der einen Komponente, so sieht man doch daraus, daß ein Widerspruch zwischen Reaktionsbeginn und den hier ermittelten Werten der Reaktionsgeschwindigkeit nicht besteht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Korngröße.

Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit in einem Pulvergemisch war abgeleitet worden, indem man zunächst die Verdickungsgeschwindigkeit des Reaktionsproduktes in einem zylinderförmigen Gebilde betrachtet hatte und die dabei gefundene Formel auf ein kugelförmiges Korn der einen Komponente, das von der anderen Komponente vollständig umgeben ist, übertrug. Durch diese Umrechnung war gefunden worden, daß:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2 = \frac{2k}{r^2} \cdot z = k' z \quad (4)$$

ist. Wenn man also die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Korngröße mißt, muß man finden, daß die ermittelte Konstante k' umgekehrt proportional dem Quadrat des Radius r des Korns wird.

Für die Versuche wurde das System $\text{BaCO}_3 - \text{SiO}_2$ gewählt. Bariumcarbonat bestimmter Korngröße wurde stets mit genau dem gleichen Überschuß von sehr feinem Quarzpulver zusammengewogen und durch vorsichtiges Schütteln in einer kleinen Pulverflasche mit diesem innig vermischt. Der Überschuß des Quarzes war wie bei allen Versuchen der 10fach molare. Bei Anwendung von

etwa 0,5 g Gemisch gleich 0,0213 g Kohlensäure kann im Höchsthalle bei einem Volumen von 54 cm³ und bei 20° ein Druck von 164 mm entstehen. Daraus ergibt sich, daß bei jedem Versuch in sich ein Fehler von höchstens 0,8% möglich ist. Die Messungen wurden bei 860° in derselben Weise, wie die der früheren Systeme durchgeführt.

Die Tabellen 18—21 und Fig. 14 geben die Ergebnisse wieder, woraus wiederum zunächst zu ersehen ist, daß alle Reaktionsgeschwindigkeiten sich durch die theoretische Gleichung (4) wiedergeben lassen.

Tabelle 18.

$r = 0,153$ mm. Temp. = 860°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
2	—	0,6	—	—	41	39	4,0	4,4	− 0,4
3	1	1,2	0,5	+ 0,7	50	48	4,8	4,8	0,0
5	3	1,9	1,2	+ 0,7	60	58	5,3	5,4	− 0,1
10	8	2,5	2,1	+ 0,4	70	68	5,6	5,8	− 0,2
15	13	2,8	2,5	+ 0,3	82	80	6,3	6,2	+ 0,1
20	18	3,1	3,0	+ 0,1	92	90	6,8	6,6	+ 0,2
30	28	3,5	3,8	− 0,3	100	98	7,3	7,0	+ 0,3

$$k' = 0,0000057$$

Tabelle 19.

$r = 0,086$ mm. Temp. = 860°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	—	—	—	30	28	6,3	6,2	+ 0,1
2	—	0,7	—	—	40	38	7,3	7,2	+ 0,1
3	1	1,5	1,2	+ 0,3	50	48	8,1	8,1	0,0
4	2	2,1	1,7	+ 0,4	60	58	8,9	8,9	0,0
5	3	2,4	2,2	+ 0,2	70	68	9,6	9,6	0,0
10	8	3,9	3,4	+ 0,5	80	78	10,2	10,3	− 0,1
15	13	4,7	4,3	+ 0,4	90	88	10,8	10,9	− 0,1
20	18	5,2	5,0	+ 0,2	100	98	11,2	11,5	− 0,3

$$k' = 0,0000162$$

Tabelle 20.

$r = 0,053$ mm. Temp. = 860°.

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	—	—	—	15	13	7,3	6,9	+ 0,4
2	—	0,1	—	—	20	18	8,4	8,1	+ 0,3
3	1	1,1	2,0	− 0,9	30	28	10,4	10,0	+ 0,4
4	2	2,1	2,8	− 0,7	40	38	11,1	11,4	− 0,3
5	3	2,8	3,3	− 0,5	50	48	13,0	12,9	+ 0,1
6	4	3,5	3,9	− 0,4	60	58	14,0	14,1	− 0,1
7	5	4,2	4,3	− 0,1	70	68	15,3	15,3	0,0
8	6	4,7	4,6	+ 0,1	80	78	16,2	16,3	− 0,1
9	7	5,2	5,1	+ 0,1	90	88	16,7	17,1	− 0,4
10	8	5,5	5,4	+ 0,1	100	98	17,6	18,1	− 0,5

$$k' = 0,0000423$$

Tabelle 21.

$r = 0,036$ mm.

Temp. = 860° .

Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.	Zeit	Zeit _{red.}	% gef.	% ber.	Diff.
1	—	0	—	—	15	13	10,4	10,2	+ 0,2
2	—	0,4	—	—	20	18	12,4	12,0	+ 0,4
3	1	2,2	2,9	- 0,7	30	26	15,3	14,8	+ 0,5
4	2	3,5	4,1	- 0,6	40	38	17,2	17,0	+ 0,2
5	3	4,7	5,0	- 0,3	50	48	19,0	19,0	0,0
6	4	5,5	5,8	- 0,3	60	58	20,7	20,8	- 0,1
7	5	6,2	6,4	- 0,2	70	68	22,0	22,3	- 0,3
8	6	7,0	7,0	0,0	80	78	23,5	23,8	- 0,3
9	7	7,6	7,5	+ 0,1	90	88	24,8	25,1	- 0,3
10	8	8,3	8,1	+ 0,2	100	98	26,0	26,4	- 0,4

$k' = 0,000096$

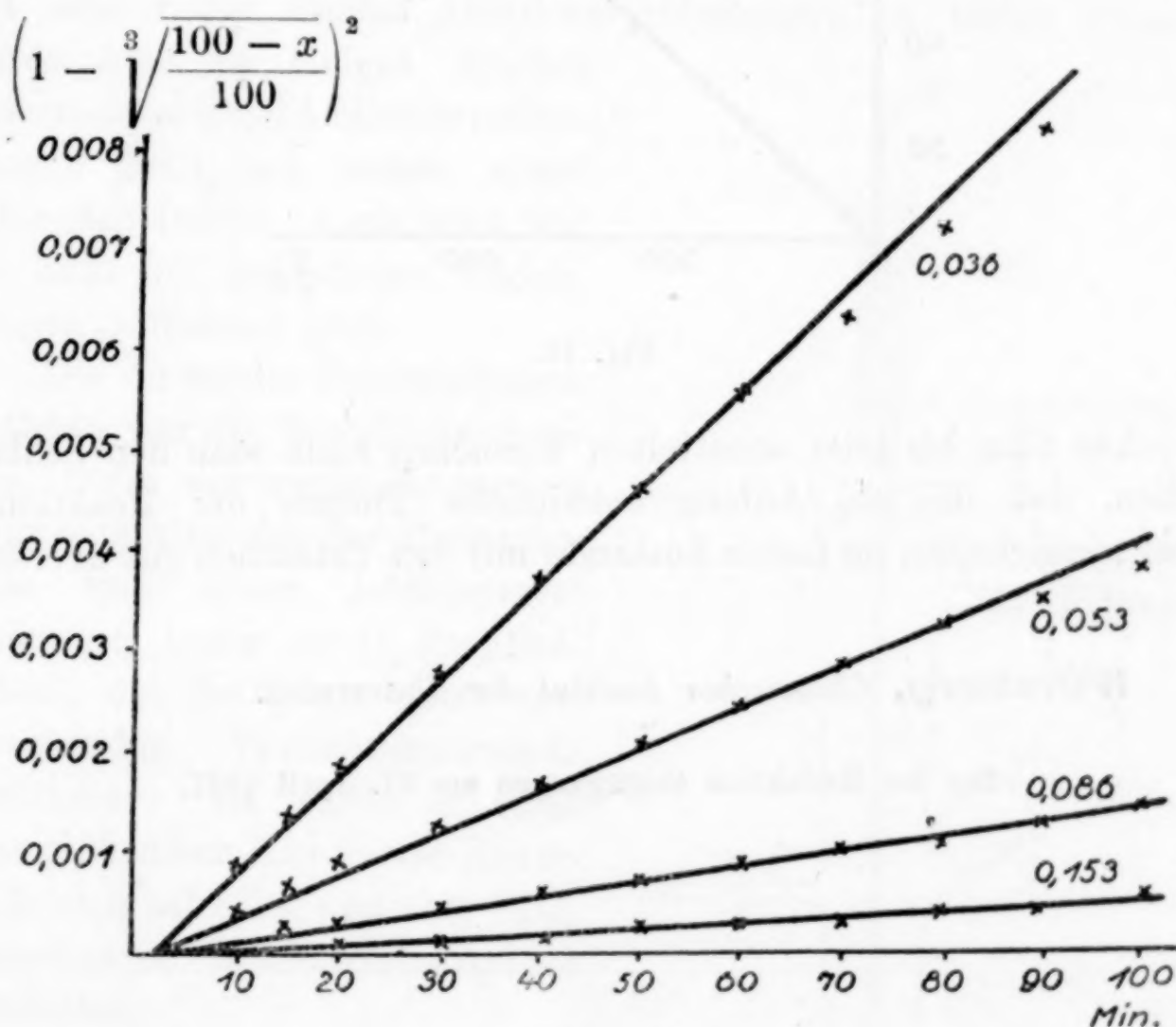


Fig. 14.

In Tabelle 22 sind die k' -Werte zusammengestellt und in Fig. 15 in Abhängigkeit von $1:r^2$ gezeichnet. Die Proportionalität zwischen k' und $1/r^2$ ist ohne weiteres aus der Zeichnung zu ersehen. Rechnet man mit Hilfe der Gleichung $2k = k' \cdot r^2$ die Konstante aus, so erhält man im Mittel $0,62 \cdot 10^{-2}$. Die theoretischen k' -Werte unterscheiden sich nur minimal von den experimentell ermittelten.

Tabelle 22.

r in mm	k' gef.	k	k' ber.	Differenz
0,153	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$0,66 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$+ 0,4 \cdot 10^{-6}$
0,086	$16,2 \cdot 10^{-6}$	$0,60 \cdot 10^{-8}$	$16,7 \cdot 10^{-6}$	$- 0,5 \cdot 10^{-6}$
0,053	$42,3 \cdot 10^{-6}$	$0,60 \cdot 10^{-8}$	$44,2 \cdot 10^{-6}$	$- 1,9 \cdot 10^{-6}$
0,036	$96,0 \cdot 10^{-6}$	$0,63 \cdot 10^{-8}$	$95,7 \cdot 10^{-6}$	$+ 0,3 \cdot 10^{-6}$
Im Mittel:		$0,62 \cdot 10^{-8}$		

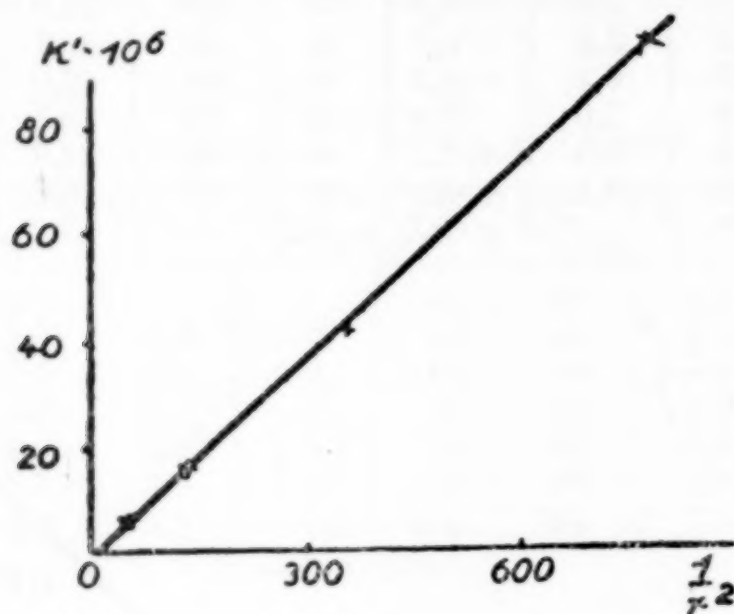


Fig. 15.

Aus allen bis jetzt ermittelten Versuchen kann man den Schluß ziehen, daß die am Anfang entwickelte Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten im festen Zustande mit den Tatsachen gut übereinstimmt.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1927.

Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten des Berylliums. V.

Von R. FRICKE und O. RODE.¹⁾

Mit 5 Figuren im Text.

Während in den den vorhergehenden Mitteilungen zugrunde liegenden Arbeiten²⁾ auf präparativem Wege gezeigt wurde, daß Be^{++} mit sehr vielen Stoffen Additionsverbindungen zu bilden vermag, wurde hier an einigen Nitrilen untersucht, wieviel Additionsverbindungen BeCl_2 mit jeweils einem Addenden liefert. Auch jetzt war die Zahl der gefundenen Verbindungen auffallend groß.

Die verwandte Untersuchungsmethode war die thermische Analyse. Diese war wegen der starken Hygroskopizität des Berylliumchlorides und seiner Additionsverbindungen, sowie der O_2 -Empfindlichkeit des BeCl_2 nur unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln ausführbar. Es wurde in einer über glühendem Kupfer von Sauerstoffresten befreiten und über P_2O_5 getrockneten Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

Der benutzte Apparat ist in Fig. 1 dargestellt.

Er bestand aus einem länglichen Glasgefäß, welches oben die beiden Tuben *a* und *b* und die Quecksilberdichtung *c* für den

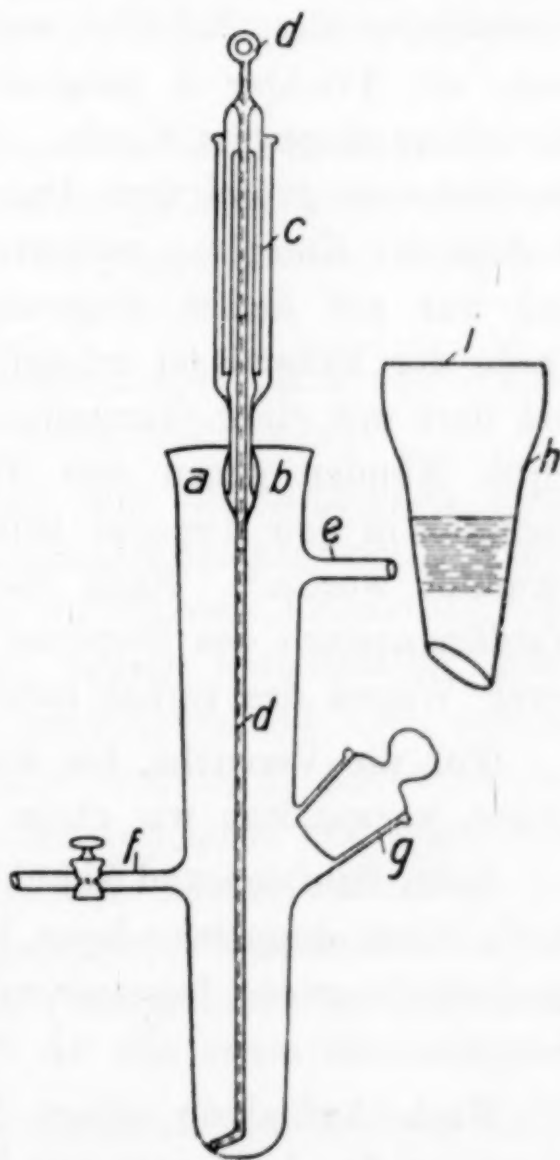


Fig. 1. $\frac{1}{3}$ nat. Größe.

¹⁾ Dissertation O. RODE, Münster i. W., 1926, Teil 2.

²⁾ IV. Mitteilung vgl. FRICKE und HAVESTADT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 152 (1926), 357.

Rührer *d* besaß. Der eine Tubus diente zur Einführung des Thermometers, der andere in einigen Fällen zur Einführung zweier Elektroden für Leitfähigkeitsmessungen. Bei nicht zu tiefen Temperaturen wurden hierfür jedoch in der Figur nicht mitgezeichnete, unten in die Glaswand eingeschmolzene Elektroden verwandt.

Durch den Ansatz *e* wurde der trockne Stickstoff eingeleitet, der den Apparat durch *f* und ein dahinter geschaltetes Waschfläschchen mit konzentrierter Schwefelsäure wieder verließ. Während der Aufnahme der Kurven wurde der Stickstoffstrom fast ganz abgestellt.

Durch den mit einem Glasstopfen verschließbaren Stutzen *g* wurde die Substanz eingefüllt. Damit das Hineinbringen der hygroskopischen Berylliumkomplexe (vgl. unten) schnell und ohne Verunreinigung des Schliffes vor sich ging, war in diesen Stutzen noch ein Trichter *h* eingeschliffen, der vor dem Einfüllen des Materiales eingesetzt wurde. Sein oberer Rand *i* entsprach in seinem Durchmesser genau dem Durchmesser des Jenaer Glasfiltertiegels, in dem die Komplexe abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurden, und war auf diesen eingeschliffen. Zum Einfüllen der Substanz wurde der Filtertiegel schnell auf den Rand des Trichters gesetzt und dort mit einer Gummimanschette gehalten. Es ließ sich dann durch Klopfen gegen den Tiegel schnell die gewünschte Menge Komplex in den Apparat bringen, ohne daß der Schliff von *g* beschmutzt wurde.¹⁾ Nach Herausnahme des Trichters aus *g* und Wiedereinsetzen des Stopfens wurde die eingeführte Substanzmenge durch Wägen des vorher tarierten Apparates bestimmt.

Für die Versuche, bei denen mit flüssiger Luft gekühlt werden mußte, verwandten wir einen gleichen Apparat aus Jenaer Glas.

Beim Erhitzen und Abkühlen war das untere Ende des Apparates durch einen doppelwandigen Luftmantel geschützt, so daß die Temperaturänderungen langsam vor sich gingen. Abgelesen wurden die Temperaturen meist alle 15 Sekunden.

Nach Aufnahme einer Abkühlungskurve wurde zu der Beschickung des Apparates eine kleine Menge des Addenden zugegeben. Ihr Gewicht ermittelten wir entweder durch Zurückwiegen des Ent-

¹⁾ Vor dem Einfüllen wurde der Hahn bei *f* zuge dreht, so daß die ganze Manipulation gegen den nun aus *g* entweichenden trocknen Stickstoffstrom stattfand.

nahmegefäßchens, oder bei Flüssigkeiten nach Pipettieren aus einer in $\frac{1}{100}$ cm³ geteilten Pipette aus dem spezifischen Gewicht. Die Genauigkeit des Pipettierens wurde dann von Zeit zu Zeit durch Wägungen des Apparates nachgeprüft. Nach klarem Durchschmelzen erfolgte die Aufnahme der neuen Abkühlungskurve usw.

Gereinigt und neu beschickt wurde der Apparat erst dann, wenn die Schmelze anfang, sich zu zersetzen, was man an verschiedenen Kriterien, wie leichter Bräunung der Schmelze und vor allem dem Abfallen der betreffenden eutektischen Temperatur erkennen konnte. Vor der Beschickung wurde der Apparat stets etwa eine Stunde in einem 150° warmen, über P₂O₅ geleiteten Stickstoffstrom getrocknet.

Das Glas des Apparates wurde durch die Schmelzen nicht sichtbar angegriffen.

Die gemessenen eutektischen Haltezeiten wurden, wenn bei der Aufnahme einer eutektischen Horizontalen größere Unterschiede in der Beschickungsmenge des Apparates vorgelegen hatten, auf gleiche Menge und Oberfläche bezogen.¹⁾

Die Addenden waren vor der Verwendung stets in den früher²⁾ angegebenen Weisen getrocknet und frisch fraktioniert.

Bei den ersten Versuchen hatten wir die Addenden direkt mit sublimiertem Berylliumchlorid zusammengeschmolzen. Hierbei konnten jedoch die Temperaturen der vollendeten Erstarrung nicht gefaßt werden³⁾, und zwar, wie sich später herausstellte, wegen geringer Verunreinigungen, die das Berylliumchlorid noch enthielt. Es wurde deshalb späterhin nicht mehr vom BeCl₂ selbst, sondern von den aus diesem und den betreffenden Addenden präparativ unter Umkristallisation aus einer relativ großen Flüssigkeitsmenge hergestellten reinen 2er-Komplexen ausgegangen. Nun machte es keine Schwierigkeiten mehr, die eutektischen Temperaturen und Haltezeiten zu beobachten.

Tab. 1 und Fig. 2 bringen die Resultate am System BeCl₂ · 2 Isocapronitril⁴⁾–Isocapronitril.

¹⁾ Vgl. G. TAMMANN, „Lehrbuch der Metallographie“ 3. Aufl. 1923, S. 205 ff.

²⁾ Vgl. die früheren Mitteilungen.

³⁾ Vgl. FRICKE u. RODE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 356.

⁴⁾ l. c. S. 352.

Tabelle 1.

System Berylliumchlorid-Isocapronitril.

Physikalische Konstanten des Isocapronitrils:

Siedepunkt: $+155^{\circ}$, Schmelzpunkt: -43° , Dichte (20°): 0,802.

Gewichts- proz. BeCl_2	Schmelz- punkt in $^{\circ}$	Eutekt. Temp. in $^{\circ}$	Kristall.- Dauer des Eutekt.	Gewichts- proz. BeCl_2	Schmelz- punkt in $^{\circ}$	Eutekt. Temp. in $^{\circ}$	Kristall.- Dauer des Eutekt.
29,18	172	—	—	18,91	127	125	53 ¹⁾
28,00	170	154	22	18,02	139	124	39 ¹⁾
26,91	165	154	50	17,34	145	125	30 ¹⁾
25,91	160	154	75	15,51	129	-53	—
24,97	156	154	118	14,03	115	-52,5	—
24,10	162	153	72	12,14	99	-53	—
23,29	166	153	42	10,47	87	-52	—
21,83	170	153	18	8,75	73	-52	—
20,45	158	126	33 ¹⁾	6,93	54	-53	—
19,84	145	125	45 ¹⁾				

Gehalt der Additionsverbindungen an BeCl_2 in $\%$: $\text{BeCl}_2 \cdot 2$ Nitril: 29,18%,
 $\text{BeCl}_2 \cdot 3$ Nitril: 21,52%, $\text{BeCl}_2 \cdot 4$ Nitril: 17,11%.

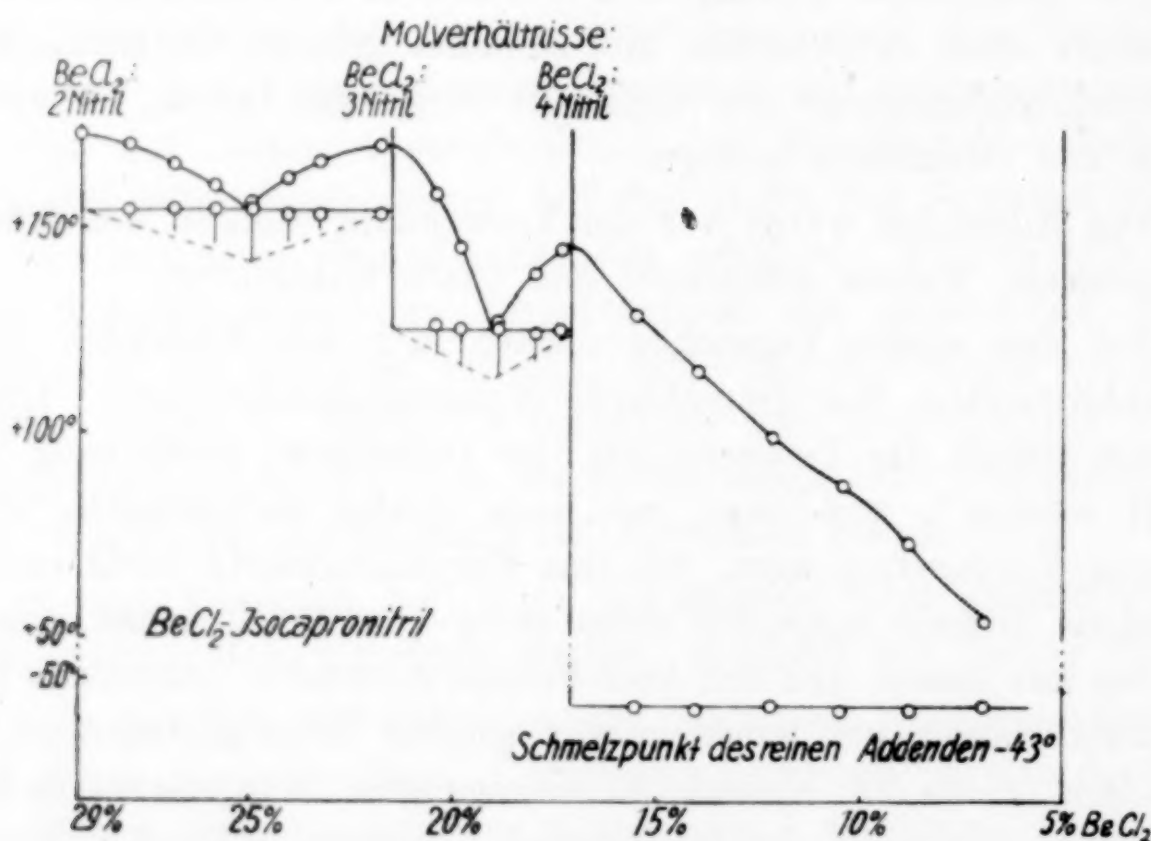


Fig. 2.

Wie man aus der Figur erkennt, existiert außer der präparativ gefaßten Verbindung von 1 BeCl_2 mit zwei, noch eine mit drei und eine mit vier Molekülen Isocapronitril. Die rechts unten gelegene Horizontale entspricht offenbar dem Eutektikum zwischen der Vierer-Verbindung und dem reinen Addenden (Schmelzpunkt des Isocapro-

¹⁾ Werte auf gleiche Mengen reduziert.

nitrils -43°). Die Längen der Haltezeiten sind hier nicht bestimmt. Doch stellten wir bei der Aufnahme von Erhitzungskurven mit bloßem Auge fest, daß die Temperatur der Horizontale dem beginnenden Schmelzen entsprach.

Etwas schwerer zu deuten sind die Ergebnisse an den Systemen $\text{BeCl}_2 \cdot 2$ Propionitril¹⁾–Propionitril und $\text{BeCl}_2 \cdot 2$ (p) Tolunitril²⁾–(p)–Tolunitril, die in den Tabellen 2 und 3 und den Figuren 3 und 4 wiedergegeben sind.

Tabelle 2.

System BeCl_2 –Propionitril.

Physikalische Konstanten des Propionitrils:

Siedepunkt: $+97^{\circ}$, Schmelzpunkt: -102° , Dichte (20°): 0,7802.

Gewichts- proz. BeCl_2	Schmelz- punkt in $^{\circ}$	Eutekt. Temp. in $^{\circ}$	Kristall.- Dauer des Eutekt.	Gewichts- proz. BeCl_2	Schmelz- punkt in $^{\circ}$	Eutekt. Temp. in $^{\circ}$	Kristall.- Dauer des Eutekt.
42,04	126	—	—	25,89	94	—	—
40,44	113	89	54	24,17	77	—	—
39,00	105	88	78	23,82	76	-120	36
37,64	101	88	150	23,23	78	—	—
36,36	95	88	188	22,51	82	—	—
35,19	97	88	174	21,92	80	-120	48
34,08	110	87	78	21,21	76	-120	—
33,08	114	87	48	20,40	73	—	—
31,81	113	66	42	19,31	68	-120	—
30,95	105	67	90	18,61	65	—	—
30,14	102	66	150	18,40	64	-120	96
29,37	78	67	198	17,98	63	—	—
28,63	75	66	132	17,01	70	-120	—
27,93	85	66	85	16,31	64	—	—
27,27	94	66	48	15,31	59	-120	132
26,63	97	-120	—	13,60	52	-120	156

Prozentgehalt der in Frage kommenden Molverhältnisse an BeCl_2 :
 $\text{BeCl}_2 \cdot 2$ Nitril: 42,04; $\text{BeCl}_2 \cdot 3$ Nitril: 32,53; $\text{BeCl}_2 \cdot 4$ Nitril: 26,52;
 $\text{BeCl}_2 \cdot 5$ Nitril: 22,55; $\text{BeCl}_2 \cdot 7$ Nitril: 17,11%.

Auch hier existiert außer dem präparativ gefaßten Zweier- jedesmal noch ein Dreier- und ein Viererkomplex. Doch finden sich außerdem noch gut ausgeprägte Maxima auf den Kurven der beginnenden Erstarrung über den Zusammensetzungen $\text{BeCl}_2 : 5$ und $\text{BeCl}_2 : 7$ Propionitril, bzw. Tolunitril. Entsprechende Eutektika sind aber nicht vorhanden. Vielmehr wurde in beiden Fällen nur eine vom Abszissenwert des Viererkomplexes bis zum rechten Rande der Figur reichende Reihe von bei gleicher Temperatur liegenden

¹⁾ l. c.²⁾ l. c. S. 354.

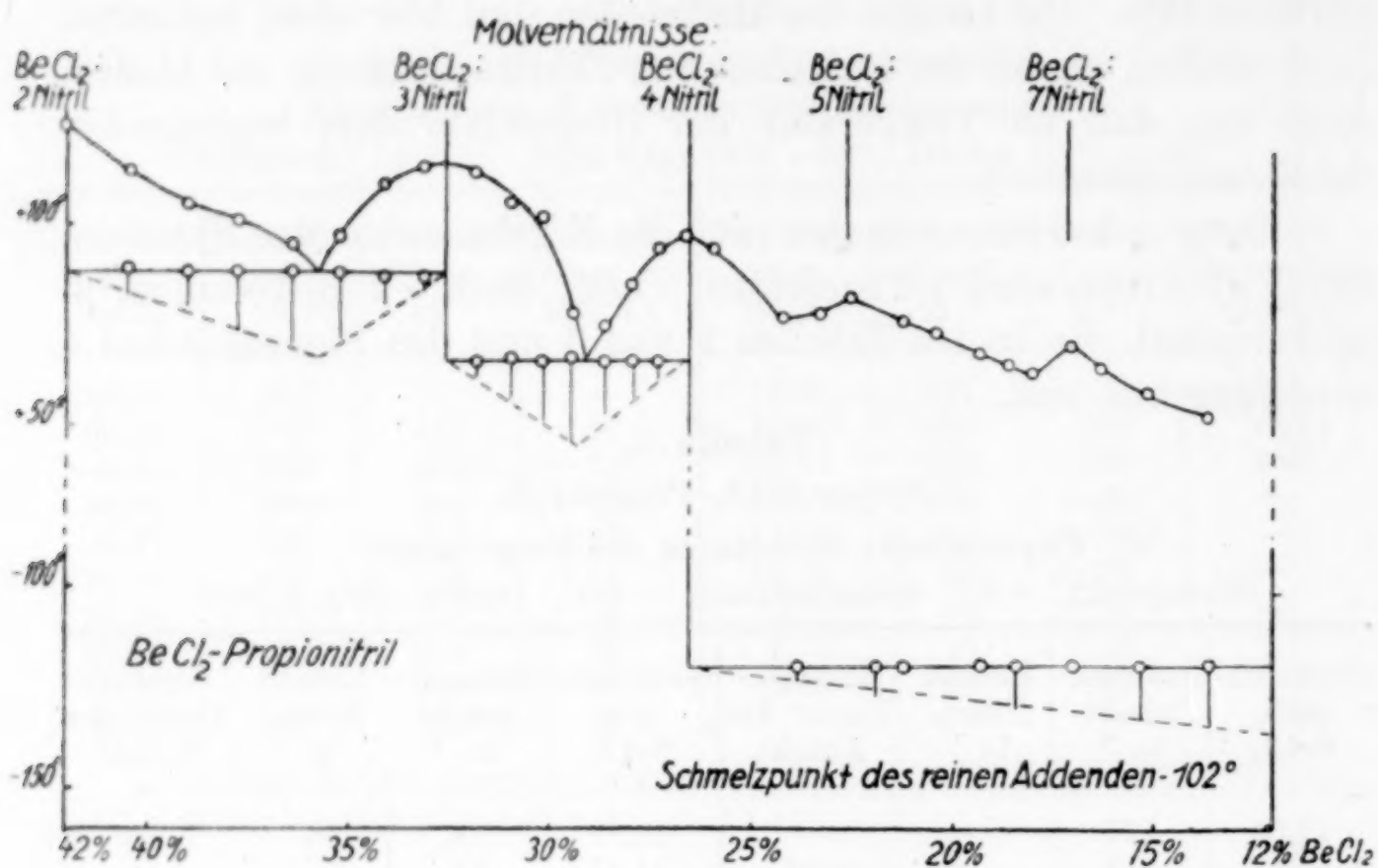


Fig. 3.

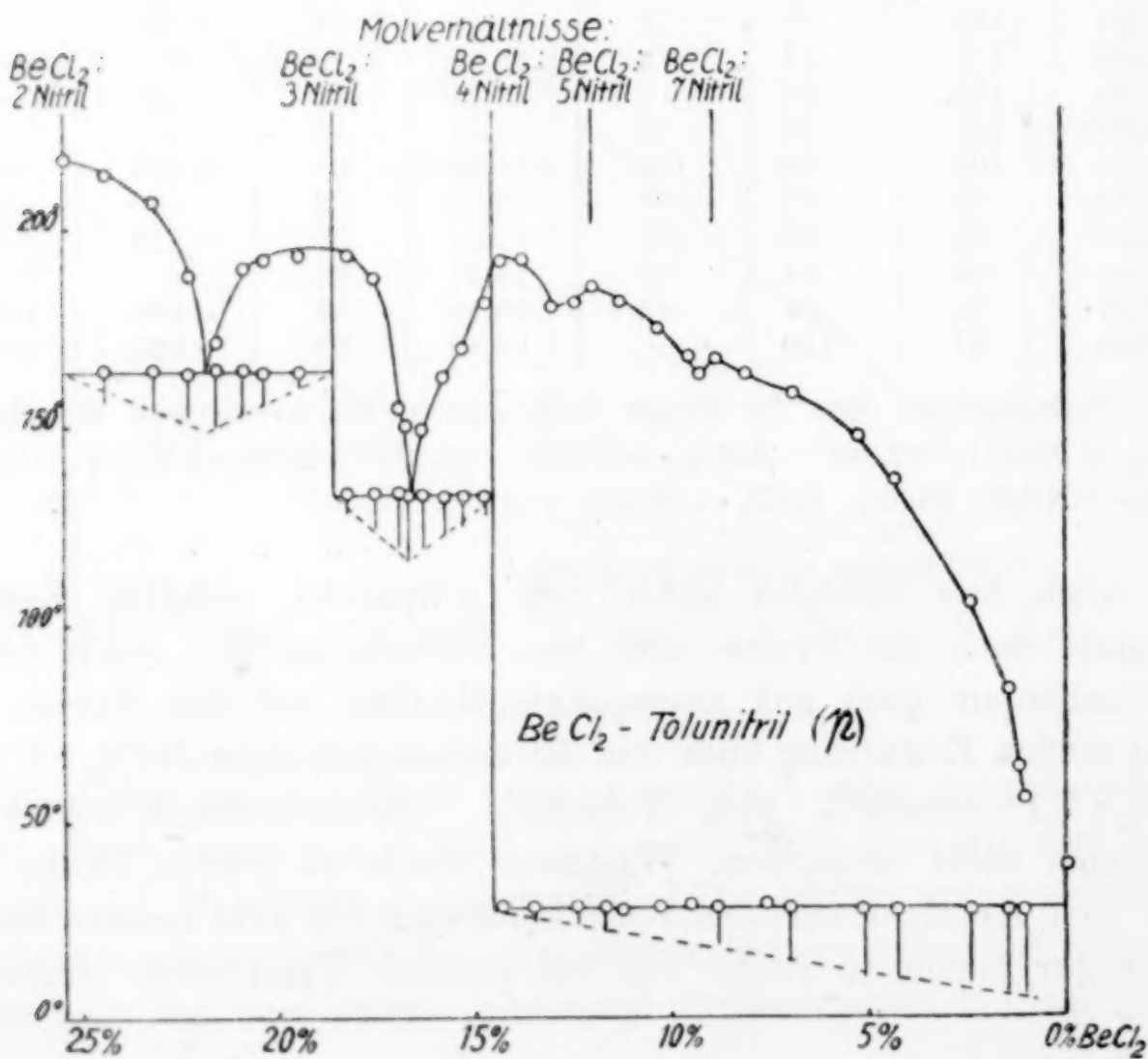


Fig. 4.

Haltepunkten gefunden, deren Lage und Haltezeiten sie einem Eutektikum zwischen Viererkomplex und dem reinen Addenden zuzuweisen scheinen.

Tabelle 3.

System BeCl_2 -Tolunitril(p).
Schmelzpunkt des Tolunitrils(p): 38° .

Gewichts- proz. BeCl_2	Schmelz- punkt in $^\circ$	Eutekt. Temp. in $^\circ$	Kristall.- Dauer des Eutekt.	Gewichts- proz. BeCl_2	Schmelz- punkt in $^\circ$	Eutekt. Temp. in $^\circ$	Kristall.- Dauer des Eutekt.
25,44	218	—	—	12,46	181	28	15
24,40	214	164	72	12,27	184	28	—
23,16	207	164	90	12,03	185	29	—
22,25	188	163	102	11,69	184	28	17
21,54	171	164	120	11,31	181	27	—
20,88	190	164	102	10,92	178	28	—
20,34	192	163	84	10,31	174	27	—
19,46	194	163	54	9,82	170	27	—
12,25	193	133	48	9,49	167	28	—
17,57	187	133	84	9,25	162	28	—
16,95	154	133	126	9,09	164	28	—
16,71	150	132	174	8,83	166	28	45
16,37	149	132	138	6,98	159	28	60
15,81	162	132	108	5,18	148	28	—
15,32	169	132	78	5,22	147	27	86 ¹⁾
14,77	181	132	54	4,31	136	27	77 ¹⁾
14,37	190	28	—	2,40	105	27	88 ¹⁾
13,72	193	27	—	1,47	83	27	115 ¹⁾
13,63	190	28	15	1,22	63	27	125 ¹⁾
13,03	180	28	—	1,10	55	27	122 ¹⁾

Gehalt der in Frage kommenden Molverhältnisse an BeCl_2 in %:
 $\text{BeCl}_2 \cdot 2$ Nitril: 25,44; $\text{BeCl}_2 \cdot 3$ Nitril: 18,53; $\text{BeCl}_2 \cdot 4$ Nitril: 14,55;
 $\text{BeCl}_2 \cdot 5$ Nitril: 11,99; $\text{BeCl}_2 \cdot 7$ Nitril: 8,85.

Daß es sich hierbei um die Linie der vollständig werdenden Erstarrung und nicht etwa um einen Umwandlungspunkt der betreffenden Nitrile handelte, wurde visuell erkannt und außerdem durch Leitfähigkeitsmessungen belegt. Die Leitfähigkeitskurven zeigten in der Gegend der betreffenden Temperaturen einen „Knick“²⁾. In Fig. 5 sind zwei solche Meßreihen dargestellt, und zwar in Richtung der Abszisse die Temperaturen, in Richtung der Ordinate die Logarithmen der Widerstände.

Wie man aus der Figur ersieht, stimmte die Lage der „Knicke“ auf wenig Grad genau mit der oben angegebenen eutektischen Temperatur überein.

¹⁾ Diese Zeiten sind mit den vorhergehenden nicht direkt vergleichbar. Sie sind bei der Aufnahme von Erhitzungskurven bestimmt, auf gleiche Mengen und Oberflächen bezogen und mit einem willkürlichen Faktor multipliziert.

²⁾ Siehe hierzu auch G. TAMMANN, *Z. angew. Chem.* **39** (1926), S. 873 ff. und *Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), S. 31 ff.

Wie man weiter aus der Figur erkennt, lagen die zu messenden Widerstände größtenteils so hoch, daß sie mit der üblichen Wechselstrommethode unter Verwendung von Induktorium und Telephon nicht mehr zu messen waren. Da aber die Schmelzen bei Messungen mit Gleichstrom von 200 V trotz nur kurzen Einschaltens und häufigen Polwechsels sich bald zu zersetzen anfangen (leichte Gasentwicklung) und ein Heruntergehen auf wesentlich niedrigere Spannung hierbei auch nicht rätlich erschien, da dann der Einfluß der Polarisationsspannungen sicher nicht mehr zu vernachlässigen war, sahen wir uns genötigt, doch mit Wechselstrom zu arbeiten. Es zeigte sich, daß man in der WHEATSTONE'schen Brückenordnung auch bei Meßwiderständen von mehreren Million

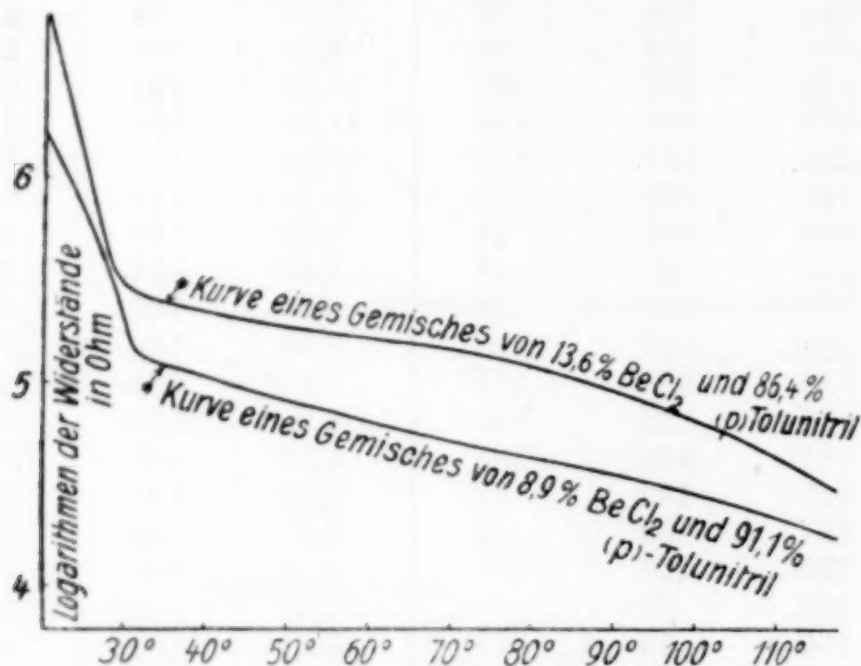


Fig. 5.

Ohm mit dem Telephon noch gute Minima erhält, wenn man nach dem Vorgange von H. Ulich¹⁾ an Stelle des Induktoriums eine Elektronenröhre in Sendeschaltung zur Erregung des nunmehr sinusförmigen Wechselstromes benutzt und zu Meßgefäß und Rheostaten je einen Drehkondensator²⁾ parallel schaltet, deren günstigste Einstellung man für den betreffenden Meßbereich ausprobiert. Zur Erzielung von Schwingungen des hörbaren Bereiches verwandten wir eine von W. Gerlach³⁾ angegebene Schaltung.

Im übrigen unterschied sich die Anordnung nicht von der gewöhnlich benutzten: Als Meßdraht diente eine gewöhnliche KOHLRAUSCH'sche Brückenwalze. Als Vergleichswiderstand war ein guter Stöpselrheostat von insgesamt 110000 Ohm verfügbar.⁴⁾ Die in die Schmelze tauchenden Pt-Elektroden waren grau platiniiert.

¹⁾ H. Ulich, *Z. phys. Chem.* 115 (1925), 377.

²⁾ Einen von 2000 und einen von 200 cm Kapazität.

³⁾ OSTWALD-LUTHER-DRUCKER, „Physikochemische Messungen“, 4. Aufl., 1925, S. 554.

⁴⁾ Wir verdanken ihn der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Als wesentlich erwies sich die Auswahl eines geeigneten Telephones.¹⁾ Wir verwandten ein ERICSON-Telephon mit dünner Membran.²⁾ Zwei der üblichen Radiokopfhörer (4000 Ohm) erwiesen sich als gänzlich unbrauchbar. Bei höheren Widerständen war mit ihnen ein Minimum nicht zu erzielen.

Gemessen wurde stets mit tiefen Tönen.³⁾

Es ist möglich, daß diejenigen der gemessenen Widerstände, welche über mehreren 100000 Ohm lagen, den wirklichen Werten nicht mehr ganz entsprechen.⁴⁾ Für unsere Zwecke konnte dies gleichgültig sein, da uns nur der Gang der Widerstandswerte interessierte.

Die nach den beschriebenen Befunden wohl am nächsten liegende Annahme, daß die bei je fast einem halben Dutzend Versuchsreihen immer wieder mit gleicher Klarheit reproduzierten Maxima bei den Zusammensetzungen 1 BeCl_2 : 5, bzw. : 7 Addendenmolekülen endothermen Verbindungen entsprächen, die beim Abkühlen irgendwie wieder zerfielen, vermochten wir nicht weiter zu stützen, da an Hand der vollständigen Abkühlungskurven keine einem exothermischen Verbindungszerfall entsprechenden thermischen Effekte zu entdecken waren.

Weiter wurden Versuche unternommen, die Systeme BeCl_2 - α -Naphtonitril und BeCl_2 -Acetonitril thermisch zu analysieren. Dies gelang nicht, weil auch noch Gemische von 1 BeCl_2 mit 3,5 Naphtonitril vor dem Durchschmelzen sich unter Verkohlungen zersetzten und aus Gemischen von 1 BeCl_2 mit mehr als 2 Acetonitril größere Mengen des Addenden herausdestillierten, bevor alles geschmolzen war. Auch die Systeme BeCl_2 -Anilin und BeCl_2 -Nitrobenzol erwiesen sich wegen vor dem Schmelzen eintretender Verkohlungen, bzw. Zersetzungen nicht als geeignet.⁵⁾

¹⁾ Vgl. auch H. ULICH, l. c. S. 381.

²⁾ Bezogen von der Firma F. Köhler, Leipzig.

³⁾ Vgl. H. ULICH, l. c.

⁴⁾ Vgl. hierzu auch W. BILTZ und W. KLEMM, *Z. phys. Chem.* **110** (1924), 318. Veränderung oder Vertauschung der den genannten Ästen parallel geschalteten dielektrischen Kapazitäten veränderte aber auch bei hohen Widerständen die Lage des Minimums kaum.

⁵⁾ Frühere Versuche von L. HAVESTADT.

*Münster i. W., Chemisches Institut der Universität, den
22. März 1927.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1927.

Florentium.

Von LUIGI ROLLA und LORENZO FERNANDES.

(Antwort an W. A. NOYES.)

In einer der letzten Nummern der „Science“ (65, S. 160) und in der Nummer vom 26. Februar der „Nature“ ist ein Artikel von W. A. NOYES erschienen, in dem die Priorität der Entdeckung des Elementes 61 den amerikanischen Chemikern HARRYS YNTEMA und HOPKINS zugeschrieben werden soll.

Als Beweismittel für eine solche Priorität werden zwei Artikel angeführt: einer von C. C. KIESS¹⁾ und ein anderer von L. F. YNTEMA²⁾, die in den Jahren 1922, bzw. 1923 erschienen sind.

Der erste dieser Autoren hat die Bogenspektren des Neodyms und Samariums genau studiert, indem er sich der reinen Materialien bediente, die ihm von HOPKINS von der Universität Illinois geliefert wurden. Bei diesen Untersuchungen findet C. C. KIESS zahlreiche Linien in der sichtbaren Zone, die dem Neodym und dem Samarium gemein und von unbekannter Herkunft sind, und er zieht die Möglichkeit in Betracht, daß diese Linien eventuell einem neuen Elemente zugehören könnten. Und da das Gesetz von MOSELEY sagt, daß sich zwischen dem Neodym und dem Samarium ein neues Element mit der Atomnummer 61 befinden müsse, so nimmt Herr KIESS die Möglichkeit an, daß das neue Element das Element 61 sei.

L. F. YNTEMA prüfte die Spektren des gleichen Materials in der ultravioletten Zone, und auch er fand fünf noch nicht klassifizierte Linien. In der Annahme der Möglichkeit, daß diese Linien eventuell einem neuen Element der Atomnummer 61 zugehören könnten, begann er nun eine röntgenographische Untersuchung. Aber sowohl mit den Absorptionsspektren der Serie K nach der Methode von DE BROGLIE, als auch mit den Strahlungsspektren der Serie L erhielt er in beiden Fällen ein durchaus erfolgloses Ergebnis.

¹⁾ *Bureau St.* 1922, 442; 1923, 446.

²⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 46, (1924), 37.

Die Arbeit YNTEMA's schließt wörtlich so:

"X-ray analysis of samples from different sources has so far given no evidence of the presence of this element."

Auf diese Arbeit suchen nun die amerikanischen Chemiker die Frage der Priorität zu stützen.

Was somit das Studium der Strahlungsspektren in der ultravioletten Zone anbetrifft, so scheint uns das Auffinden von Linien, die dem Neodym und Samarium angehören und noch nicht bekannt sind, kein hinreichender Beweis zu sein, um darauf das Vorhandensein eines neuen Elementes zu stützen, sei es, weil die Strahlungsspektren dieser Elemente außerordentlich unsicher und kompliziert sind, sei es, weil es nicht leicht ist, die unbedingte Sicherheit der spektroskopischen Reinheit der benutzten Materialien zu haben. Diese beiden Gründe haben zur Folge gehabt, daß man viele Jahre hindurch glaubte — bevor MOSELEY die mögliche Zahl der Elemente festsetzte — durch die einfache Tatsache, neue Spektrallinien gefunden zu haben, habe man neue Elemente vor sich. Einige dieser Elemente wurden in der Folge tatsächlich gefunden, doch kam in diesen Fällen die Entdeckung nicht demjenigen zu, der Spektralanomalien beobachtet hatte; andere angenommene Elemente jedoch ergaben sich als nicht vorhanden.

Auch über die Elemente, die das alte Didym bildeten, hat man lange Jahre hindurch Erörterungen angestellt, nachdem es AUER VON WELSBACH im Jahre 1885 gelungen war, das Neodym vom Praseodym zu trennen; viele Forscher bemühten sich, die Heterogenität der neuen Elemente aufzuzeigen. Im Jahre 1886 bestätigte CROOKS¹⁾, daß die Didyme Komplexe sind, und ebenso auch DEMARÇAY²⁾, BECQUEREL³⁾, G. M. TOMSON⁴⁾, KIESEWETTER⁵⁾, KROOKES und sehr viele andere Autoren hielten auf Grund des anormalen Verhaltens der Strahlungs- und Absorptionsspektren dafür, daß das Didym mindestens ein anderes, neues Element enthalten müsse.

KRÜSS und NILSON⁶⁾ gelangten sogar dahin zu sagen, daß das Neodym und das Praseodym sich aus mindestens neun Elementen zusammensetzten.

¹⁾ *Proc. Roy. Soc.* **40** (1886), 502.

²⁾ *Compt. rend.* **102** (1886), 1551; **105** (1887), 276.

³⁾ *Compt. rend.* **104** (1887), 777; **104** (1887), 1691.

⁴⁾ *Chem. News* **55** (1887), 227.

⁵⁾ *Ber.* **21** (1888), 2310.

⁶⁾ *Ber.* **20** (1887), 2134.

Im Jahre 1913 hob das MOSELEY'sche Gesetz alle Unsicherheiten über diese Untersuchungen auf, indem es feststellte, daß sich tatsächlich noch ein und nur ein Element in den Didymerden befinden müsse, und daß diesem Element die Ordnungszahl 61 zukäme. Die Behauptungen über das Vorhandensein eines neuen Elementes wurden von nun an noch kühner, und man sprach nicht mehr von einem neuen Elemente, sondern von dem Element 61.

Das Verdienst dieser größeren Genauigkeit kommt einzig MOSELEY zu, der das Gebiet der Untersuchungen bestimmt und umgrenzt hat.

Und während L. F. YNTEMA den ergebnislosen Ausgang seiner Untersuchungen auf diesem Gebiete veröffentlichte, erhielten wir¹⁾ die ersten Photographien der Absorptionsspektren der Serie K, welche die charakteristischen Streifen des Elementes 61 enthielten, und wenige Monate darauf ernteten wir unsere Ergebnisse in zwei Noten, die auf der Accademia dei Lincei niedergelegt wurden.

Was nun noch den Namen anbetrifft, so ist es angebracht, bekannt zu machen, daß „Florentium“ von uns im Juni 1924 getauft wurde, d. h. ein Jahr und 8 Monate bevor die erste Abhandlung veröffentlicht wurde, die den Namen „Illinium“ vorschlug.

¹⁾ Die röntgenographischen Untersuchungen wurden von Frl. Prof. R. BRUNETTI ausgeführt.

Florenz, Chemisches Institut der königl. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. April 1927.

Vorgänge im festen Zustande.

VON BERNWARD GARRE.

Mit 7 Figuren im Text.

Reaktionen im festen Zustande sind bedingt durch Diffusion der Ausgangskomponenten ineinander. Auch die Einzelkomponenten diffundieren beim Erhitzen ineinander, es tritt Rekristallisation ein. Durch Eintritt einer Reaktion werden gepreßte Pulver ganz bedeutend fester als die Ausgangsstoffe, deren Festigkeit durch Rekristallisation ebenfalls anwächst, wie Tabelle 1 zeigt.

Bei etwa 390° beginnt die Reaktion zwischen Zink und Kupferoxyd. Oberhalb dieser Temperatur müßte also die Festigkeit einer Pille der Mischung von Zink und Kupferoxyd die Festigkeit der ebenfalls über 390° erhitzten Ausgangskomponenten übersteigen. Die Reaktion zwischen Eisen und Kupferoxyd beginnt bei 610° .

Tabelle 1.

Ausgangsstoffe	Festigkeit der nicht erhitzten Pillen	Festigkeit der erhitzten Pillen	Zunahme in %	Bemerkungen
Zn	32,1	54,1	68,5	gepreßt mit 1000 kg, erhitzt auf 400°
CuO	4,6	5,0	7,7	
Zn + CuO	9,0	15,8	72,7	
Fe	10,0	19,4	94,0	gepreßt mit 3000 kg, erhitzt auf 700°
CuO	5,0	19,9	197,0	
Fe + CuO	7,0	46,8	597,0	

Durch die Untersuchungen von TAMMANN¹⁾ ist die prinzipielle Möglichkeit des Vorganges von Reaktionen im festen Zustande bewiesen. Es ist möglich, im festen Zustande Additionsreaktionen und doppelte Umsetzungen sich vollziehen zu lassen, die so gut wie vollständig nach einer Seite zu Ende gehen können. Bei der praktischen Anwendung dieser Reaktionen setzt man der Ausgangsmischung, z. B. in der keramischen Industrie, bei der Zementherstellung Wasser zu. Wasserzusatz beschleunigt im allgemeinen die Reaktionen im

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 21.

festen Zustände, sowohl die Rekristallisation der Einzelkomponenten als auch die Umsetzungen von mehreren Stoffen.

Zu den folgenden Versuchen wurde 1 g der Substanz unter einem Druck von 500 kg zu einer Pille von 1 cm Durchmesser und 7 mm Höhe gepreßt. Diese Pillen wurden mit verschiedenem Wassergehalt hergestellt und bei verschiedenen Temperaturen 30 Minuten lang erhitzt. Die Versuche der Tabelle 2 wurden mit feinstem Quarzpulver ausgeführt.

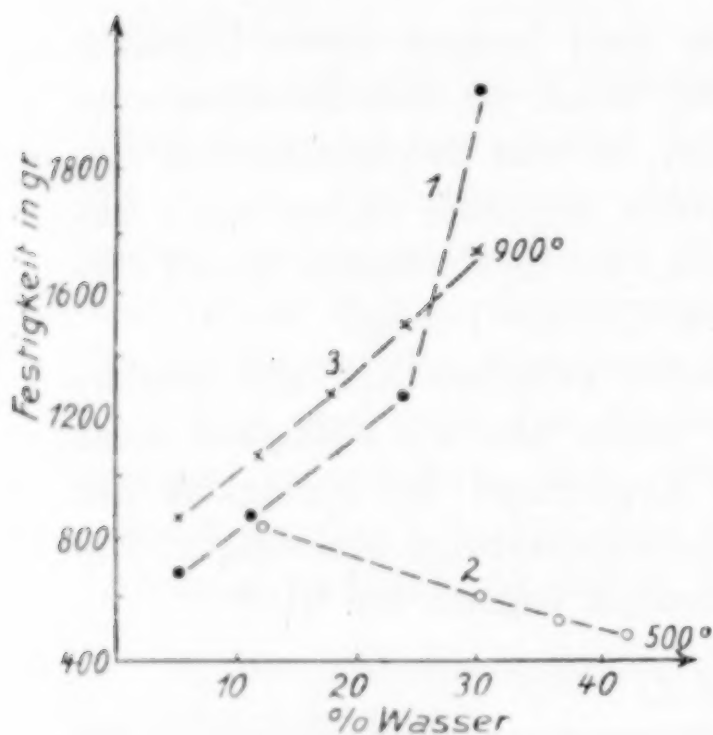


Fig. 1.

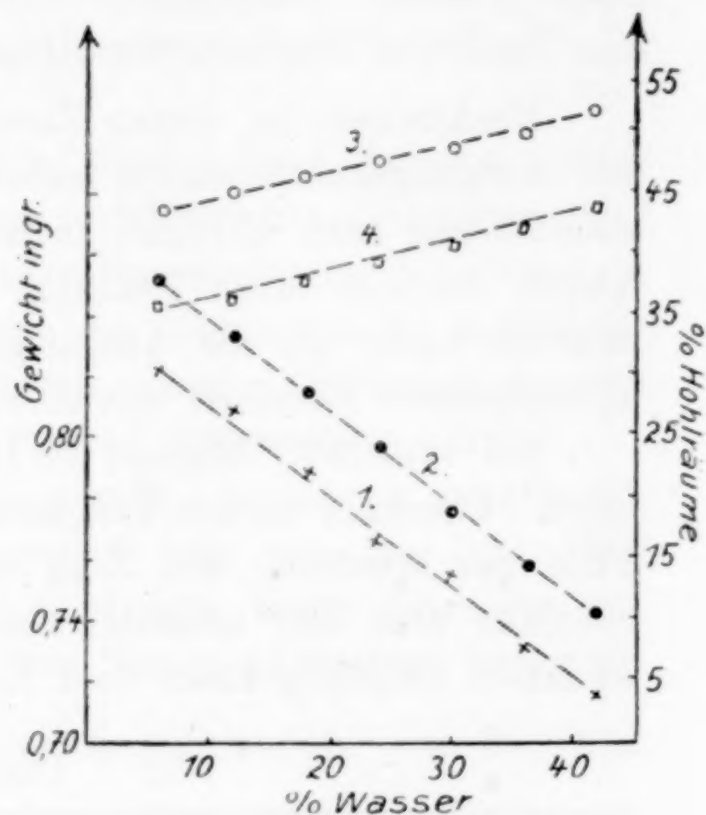


Fig. 2.

Tabelle 2.

Wasser- gehalt in %	Festigkeit in Gramm beim Erhitzen auf			Gewicht des Quarzes	Hohlräume + Wasser in % spez. Gew.		Hohlräume in %
	nicht erhitzt	500°	900°		2,65	2,8	
6	677	—	850	0,8219	43,6	35,1	37,6
12	857	827	1060	0,8096	44,6	36,6	32,6
18	—	—	1262	0,7880	45,9	37,7	27,9
24	1250	—	1487	0,7670	47,4	39,4	23,4
30	2270	605	1770	0,7560	48,1	40,3	18,1
36	—	520	—	0,7310	50,0	42,3	14,0

Ohne Wasser läßt sich Quarzmehl zu haltbaren Pillen nicht pressen. Bei Zusatz von Wasser erhält man Pillen, deren Festigkeit mit steigendem Wassergehalt stark anwächst. (Fig. 1, Kurve 1.) Die Pillen mit hohem Wassergehalt zeigen beim Zerdrücken die für homogene spröde Körper charakteristische Rutschkegelbildung, die

Pillen mit wenig Wasser zerfallen unregelmäßig. Offenbar wird die Festigkeit der Pillen bewirkt durch die zusammenhaltende Wirkung des Wassers. Bei niedrigem Wassergehalt genügt die Wassermenge nicht, um alle Quarzkörner mit einer Wasserhaut zu umgeben. Bei zu hohem Wassergehalt sinkt die Festigkeit der Pillen, da diese knetbar werden.

Mit steigendem Wassergehalt sinkt die Menge des Quarzmehles in den 7 mm hohen Pillen. (Fig. 2, Kurve 1.) Die zusammenhaltende Kraft des Wassers übersteigt also die festigkeitsvermindernde Wirkung der Dichteabnahme.

Mit steigendem Wassergehalt sinkt ebenfalls die Zahl der Hohlräume in den Pillen. (Fig. 2, Kurve 2.) Während bei den Pillen mit 6% Wassergehalt 37,6% mit Luft gefüllte Hohlräume vorhanden sind, haben die 36% wasserhaltigen Pillen nur noch 14,0% luftgefüllte Hohlräume.

Beim Erhitzen der wasserhaltigen Pillen wird der ursprünglich vom Wasser eingenommene Raum von Luft erfüllt. Deswegen haben die mit viel Wasser hergestellten Pillen nach dem Erhitzen mehr Hohlräume als die mit weniger Wasser hergestellten. Jedoch ist der Unterschied der Hohlraumbildung in Abhängigkeit vom Wassergehalt nicht so groß, wie man zu glauben geneigt ist (Fig. 2, Kurve 3) da die Pillen mit weniger Wassergehalt bei der Herstellung ganz bedeutend mehr luftgefüllte Hohlräume haben als die Pillen mit hohem Wassergehalt.

Beim Erhitzen auf 500° fällt die Festigkeit mit steigendem Wassergehalt (Fig. 1, Kurve 2), da die Hohlraumbildung nach Entweichen des Wassers zunimmt. Es ist auch wahrscheinlich, daß sich in den Pillen beim raschen Entweichen des Wassers Risse bilden, die die Festigkeit stark herabsetzen. Rekristallisation der Quarzkörner ist bei 500° noch nicht eingetreten.

Nach Erhitzen auf 900° ist die Rekristallisation der Quarzkörner stark geworden. Bei 575° findet außerdem die unter Volumvergrößerung verlaufende $\alpha - \beta$ -Quarzumwandlung statt. Trotz dieser Volumvergrößerung zeigen die Pillen keine merkliche Ausdehnung. Das feine Quarzmehl findet im Innern der Pillen genügend Hohlräume, die es ohne merkliche Volumvergrößerung der Pillen ausfüllt. Sehr stark ist die Festigkeit der auf 900° erhitzten Pillen vom Wassergehalt abhängig. (Fig. 1, Kurve 3.) Durch Wasserzusatz findet eine gute Verteilung der verschieden großen Körner statt. Die kleinen Körner finden Platz in den Hohlräumen zwischen

den großen Körnern. Ohne Wasserzusatz ist diese gute Verteilung nicht möglich, beim Bewegen der trockenen Masse findet leicht Entmischung der Korngrößen statt.

Tonerde.

Die Festigkeit der nicht erhitzten Tonerdepillen steigt ein wenig mit steigendem Wassergehalt an, von 104,2 kg bei 6‰ auf 117,7 kg bei 30‰ Wassergehalt. (Fig. 3, Kurve 1.) Die auf 900° erhitzten Pillen nehmen mit steigendem Wassergehalt ganz bedeutend zu.

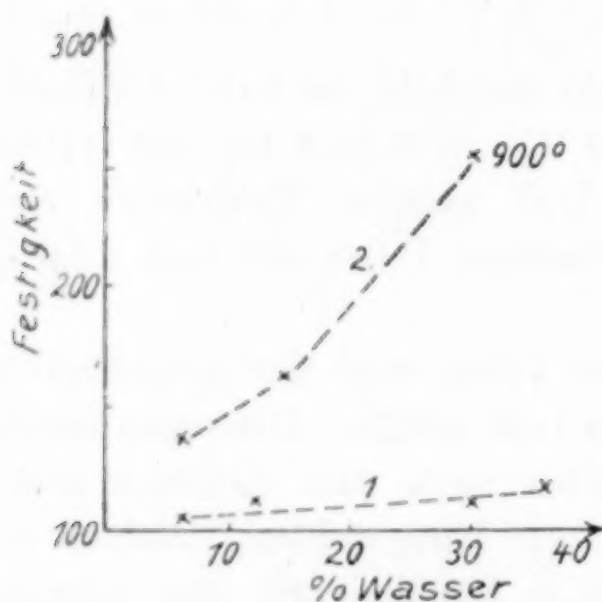


Fig. 3.

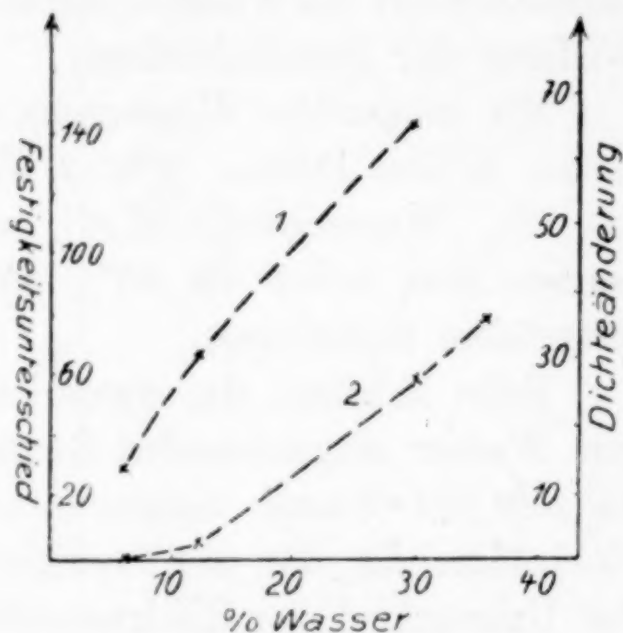


Fig. 5.

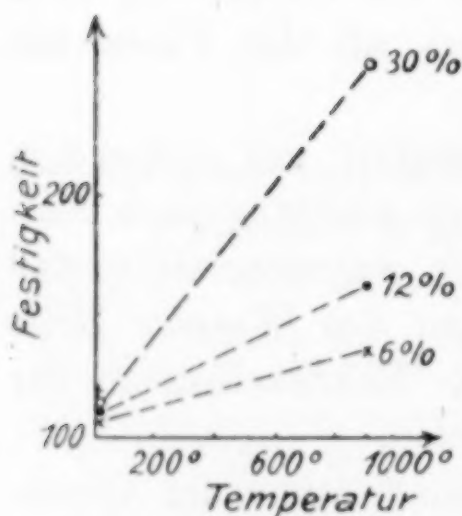


Fig. 4.

Bei mehr als 30‰ Wassergehalt bekommen die Pillen starke Schwindrisse, deswegen sinkt die Festigkeit bedeutend. Fig. 4 zeigt die Abhängigkeit der Pillenfestigkeit von der Temperatur, Fig. 5, Kurve 1 gibt den Unterschied der Festigkeiten der nicht erhitzten und der auf 900° erhitzten Pillen wieder. Fig. 5, Kurve 2 zeigt die Dichteänderung der Pillen, gemessen an der Verminderung der Höhen der Pillen beim Pressen von 1 g Substanz.

Tabelle 3.

Wassergehalt in ‰	Bruchfestigkeit		Unterschied nicht erhitzt 900°	Dichteänderung in ‰
	nicht erhitzt	900° erhitzt		
6	104,2	238,2	34,0	
12	112,0	178,7	66,7	2,5
30	113,5	255,0	142,5	29,9
36	117,7	starke Risse		39,5

Calciumcarbonat.

Kurve 1 zeigt in Fig. 6 den Festigkeitsanstieg bei steigendem Wassergehalt der nicht erhitzten CaCO_3 -Pillen. Die Werte der auf 500° erhitzten Pillen liegen höher als die der nicht erhitzten (Kurve 2). Beim Erhitzen auf 900° steigt die Festigkeit des Calciumcarbonats ganz bedeutend (Kurve 3).

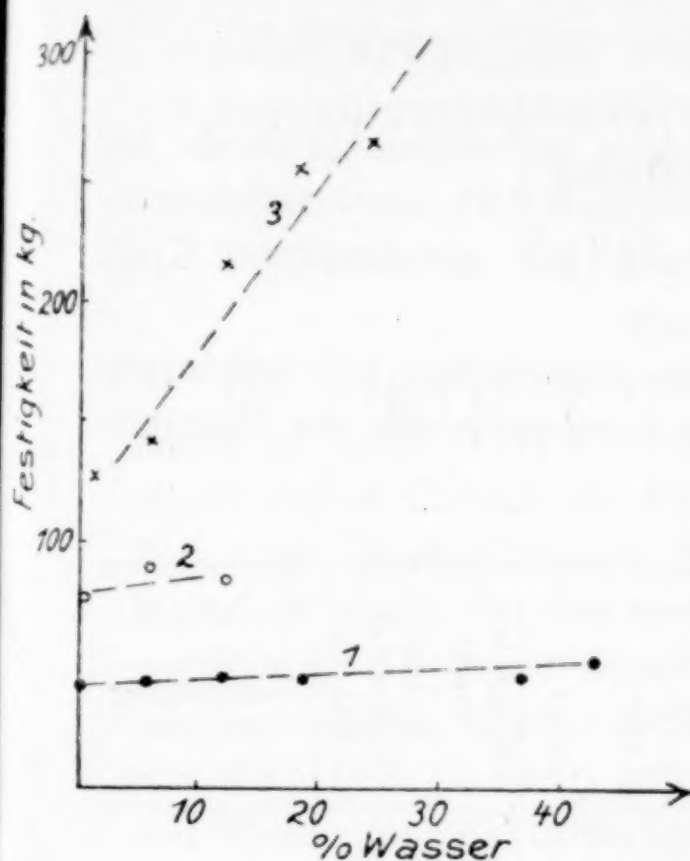


Fig. 6.

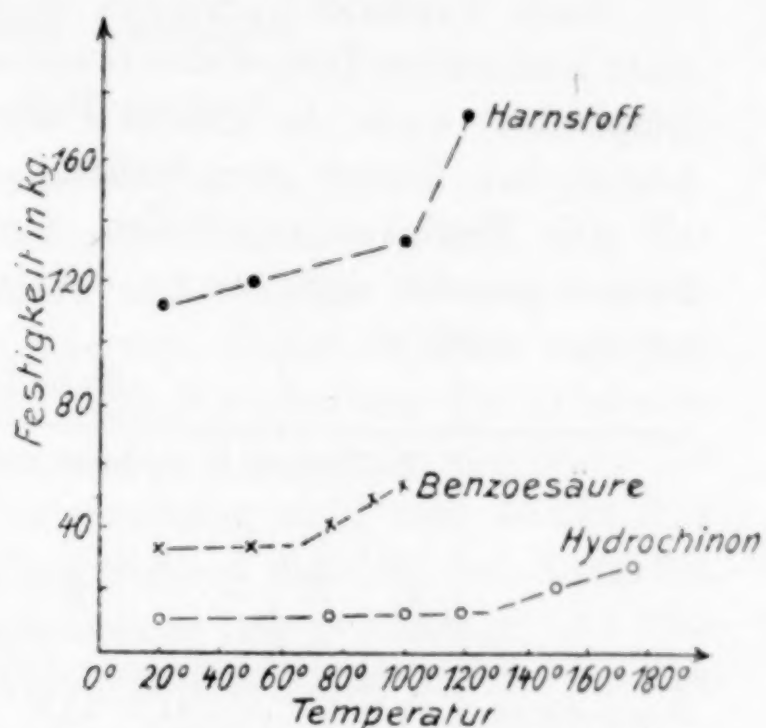


Fig. 7.

Tabelle 4.

Wassergehalt in %	nicht erhitzt	Festigkeit in kg nach Erhitzen	
		auf 500°	auf 900°
0	41,5	79,0	126,0
6	44,5	80,5	142,0
12	46,5	87,3	216,0
18	47,5	—	255,5
24	—	—	278,5
36	48,0		
42	56,3		

Außer Wasser setzt man keramischen Produkten und bestimmten Zementsorten sogenannte Flußmittel zu zur Erzeugung der Sinterung der Produkte bei tieferen Temperaturen. Diese Flußmittel, die größtenteils aus unter 1000° schmelzenden Stoffen bestehen, sorgen im Schmelzfluß für inniges Berühren der Rohmasse. Unterhalb des Schmelzpunktes können sie Zusammenbacken der Masse durch Bildung von Eutektika hervorrufen. Auch unterhalb dieser Eutektika nimmt die Festigkeit des Gemenges infolge innerer Diffusion etwas zu.

Tabelle 5.

	Festigkeit in kg		
	nicht erhitzt	bei 500°	bei 900°
Reine Soda	25	—	45
10% Na ₂ CO ₃ , 90% Al ₂ O ₃	83	160	202
Reines CaF ₂	52	70	193
10% CaF ₂ , 90% Al ₂ O ₃	73	150	—

Nach TAMMANN¹⁾ bringen organische pulverförmige Stoffe bei einer bestimmten Temperatur (durchschnittlich 0,92 absolute Schmelztemperatur) einen in diesem Pulver sich mit gleichmäßiger Kraft bewegendem Rührer zum Stehen.

Die Festigkeit von Pillen, die aus organischen pulverförmigen Stoffen gepreßt sind, nimmt ebenfalls kurz unterhalb des Schmelzpunktes stark zu.

Tabelle 6.

	Festigkeit in kg beim Erhitzen auf								Schmelzpunkt	Stehenbleiben d. Rührers	Bemerkung
	20°	50°	75°	90°	100°	120°	150°	176°			
Benzoessäure	34,5	35,0	41,5	51,0	55,5				121	71	
Harnstoff	112,1	120,0			134,4	175,0			133	108	subl. b. 100°
Hydrochinon	10,3		12,5		13,2	14,0	22,8	28,3	172	130	

Beistehende Figur 7 zeigt deutlich, daß der Festigkeitsanstieg mit den von TAMMANN gefundenen Werten gut übereinstimmt.

¹⁾ Z. anorg. Chem. 157 (1926), 325.

Danzig-Langfuhr, Festigkeitslaboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1927.

Zur Frage über den Desoxydationsmechanismus der übermangansauren Salze von K, Na und Li in alkalischen Lösungen.

Von A. A. MAXIMOFF.

Vorbemerkung.

Der experimentelle Teil dieser Untersuchung wurde vom Verfasser im Jahr 1916/17 ausgeführt, und zwar im Laboratorium für physikalische Chemie an der Universität Kasan, welches zu jener Zeit unter meiner Leitung stand. Die Verarbeitung des erhaltenen Materials wurde durch die allbekannten Kriegseignisse jener Zeit verhindert. Die nachfolgende Untersuchung stellt eine weitere Ausführung meiner eigenen vorläufigen Studien über die bei Reduktion von KMnO_4 in K_2MnO_4 sich abspaltende Sauerstoffmenge und über den Grad der Stabilität der Peroxyde alkalischer Metalle in alkalischen Mittel bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen dar. Die von dem Verfasser gewonnenen Ergebnisse bestätigen meine Vermutungen betreffs der katalytischen Wirkung der Alkalien in dem Prozesse der obengenannten Reduktion.

Prof. A. BOGORODSKY.

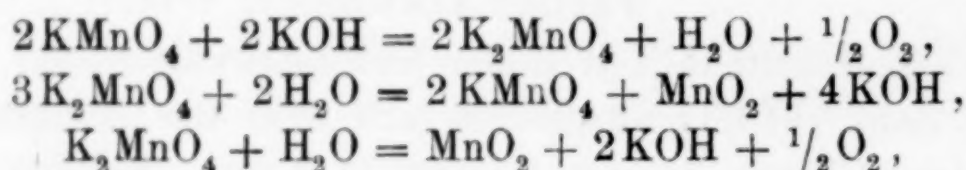
Ungeachtet zahlreicher Untersuchungen ist der Desoxydationsmechanismus der übermangansauren Salze alkalischer Metalle in den entsprechenden alkalischen Lösungen von jeher eine Streitfrage gewesen. Schon die frühesten Untersuchungen erklärten in Hinsicht auf diese Frage, daß K- und NaMnO_4 in konzentrierten Alkalien desoxydieren unter Abspalten von freiem Sauerstoff.¹⁾ Jedoch war es schon damals bekannt, daß die Desoxydation der übermangansauren Salze leicht auch durch den Einfluß verschiedener reduzierender Beimischungen in den Reaktiven entsteht. Und so kam die Frage auf, ob Desoxydation mit chemischen Stoffen, die von Beimischungen frei sind, stattfindet, und wenn sie stattfindet, auf welche Weise. Fast bis auf die letzte Zeit haben sich Forscher

¹⁾ Jahresberichte 1860, S. 167.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 163.

gefunden, welche die Existenz der Desoxydation der hypermangansauren K- und Na-Salze in konzentrierten Alkalien bestritten.¹⁾ Jedoch mußte diese Ansicht als fehlerhaft zurückgewiesen werden, da die Vertreter derselben sowohl die Konzentration der reagierenden Stoffe, als auch die Dauer der Reaktion meistens außer acht ließen.

Eingehendere Untersuchungen zeigten, daß Desoxydation des K- und NaMnO_4 unter der Bedingung genügender Konzentration von M'OH und genügender Dauer der Reaktion stattfindet. Indem SACCOUR und TEGENER sich auf die Erforschung der elektrochemischen Potentiale der Systeme beriefen, welche folgenden Reaktionen entsprechen:



wiesen sie darauf hin, daß die erste und dritte Reaktion in alkalischer Lösung, die zweite aber in neutraler oder saurer Lösung eine starke Tendenz besitze, von links nach rechts zu verlaufen, wobei das Gleichgewicht besonders langsam sich bei der ersten und dritten Reaktion einstellt. Dank diesen und ähnlichen Untersuchungen wurde endgültig die unbedingte Existenz der Desoxydation des K- und NaMnO_4 in konzentrierten Alkalien festgestellt.²⁾

Ganz anders steht es mit der Frage über die Desoxydation des LiMnO_4 in LiOH-Lösung. Noch MITSCHERLICH und ASCHOFF wiesen darauf hin, daß LiMnO_4 in LiOH-Lösung ebenso wie K- und NaMnO_4 in entsprechenden M'OH-Lösungen desoxydieren.³⁾ Aber weitere, gründlichere Untersuchungen der Art, wie wir sie für die K- und Na-Salze haben, sind für Li nicht erschienen, und die in den Handbüchern verzeichneten Angaben⁴⁾ stützen sich eben bloß auf diese früheren Untersuchungen. Auch in der neuesten wissenschaftlichen Literatur finden wir gar keine Angaben über diese Frage, da augenscheinlich Untersuchungen mit LiMnO_4 nicht angestellt worden sind.⁵⁾

Wenn die besagten Untersuchungen auch für die Ansicht sprechen, daß LiMnO_4 dieselben Eigenschaften in bezug auf LiOH

¹⁾ MENDELEJEFF, *Osnovi chimii* 1906, S. 738; *Journ. prakt. Chem.* 82 (1910), 384.

²⁾ *Ber.* 8 (1875), 232—233; *Z. Elektrochem.* 18 (1912), 718.

³⁾ *Pogg. Ann.* 25 (1832), 287; GMELIN-KRAUT's Handbuch II, 2 (1897), 438; DAMMER's Handbuch III (1893), 279.

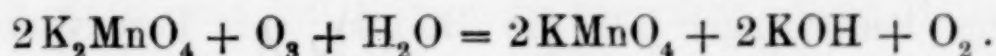
⁴⁾ GMELIN-KRAUT's und DAMMER's, Handbuch.

⁵⁾ ABEGG's Handbuch.

besitzt, welche K- und NaMnO_4 in bezug auf KOH und NaOH besitzen, so lassen doch alle anderen Daten, die zugleich teilweise auch den Mechanismus der Desoxydationsreaktionen des $\text{M}'\text{MnO}_4$ in $\text{M}'\text{OH}$ -Lösungen¹⁾ an den Tag legen, entweder Zweifel an der Richtigkeit der angeführten Ansicht über die Eigenschaften des LiMnO_4 in bezug auf LiOH aufkommen, oder wenigstens geben sie Anlaß, die von MITSCHERLICH und ASCHOFF mitgeteilten Angaben einer neuen Prüfung zu unterwerfen.

Am wichtigsten und mit der behandelten Frage aufs engste verknüpft sind die Angaben über die Bildung der $\text{M}_2'\text{MnO}_4$ - und $\text{M}'\text{MnO}_4$ -Salze. Alle diese Angaben handeln von Reaktionen, welche sich von den in Frage stehenden nur dadurch unterscheiden, daß sie eine andere Richtung und demgemäß einigermaßen andere Bedingungen ihres Verlaufs haben. Im wesentlichen jedoch haben wir an ihnen die gleichen Ausgangsstoffe, d. h. Manganoxyd oder $\text{M}_2'\text{MnO}_4$ und Ätzalkali, welche wir als Resultat der Desoxydation von $\text{M}'\text{MnO}_4$ in $\text{M}'\text{OH}$ -Lösungen erhalten. Über die Reaktionen der Darstellung übermangansaure Salze aus MnO_2 (oder anderen Manganoxyden) besitzen wir dagegen reichliche Angaben.

Vor allem gehört dazu die allbekannte Reaktion der Darstellung von $\text{M}'\text{MnO}_4$ aus MnO_2 und $\text{M}'\text{OH}$ durch Schmelzen derselben. Diese Reaktion verläuft am besten bei Gegenwart von oxydierenden Stoffen, die reich an Sauerstoff sind, z. B. bei Gegenwart von Peroxyden alkalischer Metalle. Bei Abwesenheit von oxydierenden Stoffen verläuft die Reaktion langsamer, und zwar vermittelt des Sauerstoffs der Luft.²⁾ Das erhaltene $\text{M}_2'\text{MnO}_4$ geht in neutraler oder saurer Lösung in $\text{M}'\text{MnO}_4$ über mit Ausscheidung von MnO_2 . Jedoch ist die Überführung des $\text{M}_2'\text{MnO}_4$ in $\text{M}'\text{MnO}_4$ auch ohne derartige Ausscheidung von MnO_2 möglich. Als eine derartige Reaktion erscheint das patentierte Verfahren bei fabrikmäßiger Bereitung von KMnO_4 aus K_2MnO_4 mittels Einwirkung von Ozon, wobei die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft³⁾:



Für das Verständnis dieser Reaktionen von seiten ihres Mechanismus (dasselbe bezieht sich natürlich „mutatis mutandis“ auch auf

¹⁾ M' bedeutet hier, wie im weiteren, das einwertige Atom eines Alkali-metall.

²⁾ Jahresbericht 1859, 179—180.

³⁾ C. Bl. 1901, I, 600; Z. anorg. Chem. 1901, 255; Journ. prakt. Chem. 82 (1910), 384.

den Mechanismus der Desoxydationsreaktion) sind von größter Bedeutung die Angaben über die Reaktion der Bildung von Peroxyden alkalischer Metalle unter denselben Bedingungen, unter welchen die oben angeführten Reaktionen verlaufen. Die Möglichkeit einer Bildung von Peroxyden bei Darstellung übermangansaurer und mangansaurer Salze legt den Gedanken nahe, daß ihre Bildung nicht unmittelbar durch Wechselwirkung mit dem entsprechenden Ätzalkali, sondern mittels des sich in geringer Menge bildenden Peroxyds hervorgerufen wird.

Zu den gediegensten Arbeiten, welche die Darstellung von Peroxyden der alkalischen Metalle aus Ätzalkalien behandeln, gehören vor allem die Arbeiten von BAYER, WILLIGER¹⁾, als auch FISCHER und PLÖTZE.²⁾ Die ersteren wiesen darauf hin, daß die konzentrierten kalten Lösungen der Ätzalkalien Rb, K und Na unter Einwirkung von Ozon Verbindungen des $M_2'O_4$ -Typus eingehen, d. h. Verbindungen eines allgemeinen Typus von Peroxyden. Die Verfasser wiesen darauf hin, daß die Fähigkeit zur Bildung von Verbindungen der genannten Art bedeutend schwächer bei Na ist. Die beiden anderen Verfasser wiesen nach, daß aus $M'OH$ und Sauerstoff unter einem gewissen Druck (von 20—100 Atmosphären) und bei Erhitzen (gegen 300—400° für KOH, 350—420° für RbOH und CsOH und 375—570° für LiOH) Peroxyde der entsprechenden Metalle für Rb, Cs und K gewonnen werden, aber nicht für Na und Li. Die Ausbeute des Peroxyds aus $M'OH$ in Prozenten für die besagten Metalle erreichte je nach den Bedingungen des Versuches bis 95,5%.

Somit können diese Reaktionen der Bildung von Peroxyden einen durchaus genügenden Anhalt für die Behauptung liefern, daß die Prozesse der Bildung von $M_2'MnO_4$ durch Schmelzen von MnO_2 mit $M'OH$ und die Reaktion der Überführung von $M_2'MnO_4$ in $M'MnO_4$ durch Ozon in der Tat vermittels der Peroxyde alkalischer Metalle verlaufen.

In FISCHER's und PLÖTZE's Versuchen haben wir es mit den günstigsten Bedingungen für die Bildung von Peroxyden zu tun. Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese Peroxyde sich in geringer Menge auch bei niedrigerer Temperatur und gewöhnlichem Druck bilden. In weiteren Erörterungen werden Erwägungen und Tatsachen zugunsten der Behauptung angeführt, daß solche Peroxyde sich in sehr geringer Menge unter Einwirkung von Sauerstoff auch

¹⁾ Ber. 35 (1902), 3038; C. Bl. 1902, II, 1089.

²⁾ Z. anorg. Chem. 75 (1902), 30—40.

aus M'OH-Lösungen bilden. Sämtliche Angaben über die Bildung der Peroxyde alkalischer Metalle beziehen sich vor allem auf K, bisweilen auf Na, aber niemals auf Li. Li bildet unter diesen Bedingungen keine Peroxyde. Bekanntlich bildet es dieselben auch nicht bei Verbrennen des metallischen Li in Sauerstoff, während unter den gleichen Bedingungen Na und besonders K leicht ein Peroxyd oder sogar mehrere bildet.

Eine derartige Abweichung des Li von den übrigen alkalischen Metallen in bezug auf die Fähigkeit zur Bildung von Peroxyden läßt die Schlußfolgerung zu, daß, wenn der Mechanismus der Desoxydation und Oxydation der übermangansauren Verbindungen in alkalischen Lösungen von der Gegenwart des Peroxyds eines alkalischen Metalls bedingt wird, die den übermangansauren und mangansauren Li-Verbindungen entsprechenden Reaktionen in einem scharfen Gegensatz zu den gleichartigen K- und Na-Reaktionen verlaufen müssen. Es ist zu erwarten, daß in der LiOH-Lösung oder Schmelze weder Oxydation der niedrigeren Manganoxye in Übermangan- und Mangansäuren noch Desoxydation der letzteren stattfinden darf, wenn dieselben schon in fertiger Gestalt da waren.

Eine derartige Vermutung wurde von Prof. A. J. BOGORODSKY in Kasan geäußert, und der Verfasser dieser Zeilen hat es sich zur Aufgabe gemacht, dieselbe einer Nachprüfung zu unterwerfen, zugleich mit den Angaben MITSCHERLICH's und ASCHOFF's.

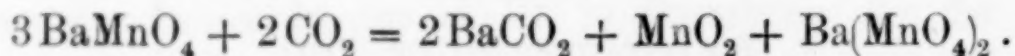
Experimenteller Teil.

Zu den beabsichtigten Versuchen zur Desoxydation der übermangansauren Salze von K, Na und Li in alkalischen Lösungen war es vor allem nötig, sowohl diese Salze, als auch Ätzalkalien zu beschaffen. Da alle Verbindungen mit Ausnahme LiMnO_4 in Form von ausgezeichneten ausländischen Präparaten dem Verfasser zur Verfügung standen, so wurde zuerst zur Darstellung von LiMnO_4 geschritten. Da K_2MnO_4 und Na_2MnO_4 sich leicht durch Schmelzen von MnO_2 mit KOH und NaOH bilden, so wurde diese Methode auch zur Darstellung von Li_2MnO_4 erprobt. Dasselbe wurde nicht erhalten, trotz aller angewandten Vorsichtsmaßregeln (in bezug auf die Temperatur der Reaktion), weder mit kristallinischem noch mit frisch gefälltem amorphem MnO_2 , auch wurde es nicht erhalten bei äußerst vorsichtigem Schmelzen des LiOH mit LiMnO_4 , aber es erfolgte ein stürmisches Zersetzen des LiMnO_4 , ohne eine Spur einer Bildung von Li_2MnO_4 . Ein solches Resultat läßt sich nur durch

die Unbeständigkeit des LiMnO_4 bei der Temperatur des Schmelzens von LiOH erklären. Angesichts der Unmöglichkeit einer Darstellung von Li_2MnO_4 (aus demselben wäre dann leicht durch Glühen auch LiMnO_4 zu erhalten) wurde zur Darstellung von LiMnO_4 auf feuchtem Wege geschritten, wobei die Reaktion der Wechselwirkung von Li_2SO_4 mit $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ benutzt wurde. Dazu wurde zuerst mangansaures Barium zubereitet, dasselbe darauf in übermangansaures Barium übergeführt, und schließlich wurde durch Kochen desselben mit Li_2SO_4 übermangansaures Lithium gewonnen.

BaMnO_4 wurde durch eine Methode erhalten, die gewissermaßen eine Modifikation der Methode BÖTTGER's bildet. Zu diesem Zweck wurde eine auf dem Wasserbade erwärmte KMnO_4 -Lösung der Einwirkung einer erwärmten $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung unterworfen. Es bildete sich ein nicht löslicher Niederschlag von BaMnO_4 , und Sauerstoff wurde ausgeschieden. Bei Zugabe von einem Überschuß von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ verlief die Reaktion bis zu Ende, d. h. bis zu völliger Entfärbung der Lösung.

Der erhaltene Niederschlag wurde zu wiederholten Malen zuerst in Wasser, dann in schwacher $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung bis zur völligen Entfernung der Spuren von K ausgewaschen und in $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ übergeführt, wozu in das im Wasser suspendierte und auf dem Wasserbade erwärmte BaMnO_4 ein Wasserdampf- und CO_2 -Strom geleitet wurde. Hierbei erfolgte die Reaktion:



Die erhaltene $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ -Lösung wurde filtriert und kristallisiert. Die $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ -Ausbeute kommt der Theorie sehr nahe. Die Analyse des erhaltenen Präparats erwies, daß der Gehalt von $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ 99% beträgt. Das übrige muß auf Beimischungen von MnO_2 und BaCO_3 zurückgeführt werden. Li_2SO_4 wurde durch Neutralisation des Li_2CO_3 durch H_2SO_4 erhalten, so daß ein Teil des Li_2CO_3 ungelöst verblieb. Die erhaltene Lösung kristallisierte, und aus den ersten Fraktionen der Li_2SO_4 -Kristalle wurde die nötige Quantität von Li_2SO_4 zur weiteren Reaktion genommen.

LiMnO_4 wurde folgendermaßen zubereitet: 150 g Li_2SO_4 wurden in 500–600 cm³ Wasser gelöst; zu dieser auf dem Wasserbade erhitzten Lösung wurde eine Lösung von ungefähr 375 g $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ in 600–700 cm³ Wasser zugesetzt. Um zu bestimmen, ob in der Lösung ein Überschuß von $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ oder Li_2SO_4 sei, wurde ein Quantum der Lösung genommen, dazu verd. H_2O_2 und eine Milch-

zuckerlösung zugesetzt. Beim Erhitzen verlor die Lösung ihre Färbung und in dieser Lösung wurde der Versuch mittels H_2SO_4 oder $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ angestellt.

Durch Zusatz von $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ oder Li_2SO_4 wurde das erzielt, daß 5 cm³ der Lösung keinen Niederschlag gaben, weder mit H_2SO_4 , noch mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Die auf diese Weise erhaltene LiMnO_4 -Lösung wurde von BaSO_4 abfiltriert, auf dem Wasserbade fast bis zur Kristallisation eingedampft, nochmals abfiltriert und bis zur Trockene eingedampft. Das erhaltene feste LiMnO_4 hatte die Form von länglichen Stäbchen.¹⁾ Nach Erhalten des LiMnO_4 wurde zu Versuchen mit Desoxydation der übermangansauren Salze in konzentrierten Alkalien geschritten. Hierbei zeigten schon die Probeversuche, daß bei nicht lange dauernder Reaktion (bis zu 1 Stunde) in beim Sieden gesättigten LiOH -Lösungen das übermangansaure Li nicht desoxydiert, oder nur kaum merklich, während unter den gleichen Bedingungen KMnO_4 gut desoxydiert. Um genauere Resultate zu erzielen, wurden M'OH - und M'MnO_4 -Lösungen bestimmter Konzentrationen zubereitet, und die Desoxydation wurde in verschiedenen Gefäßen für die verschiedenen Salze gleichzeitig und bei völlig gleichen Temperaturverhältnissen ausgeführt. Es wurden womöglich auch gleiche Konzentrationen ausgewählt.

Die Ätzalkalien wurden durch Auflösen der entsprechenden festen Verbindungen in Wasser zubereitet, wobei die nötigen Maßnahmen getroffen wurden, um die oberen Schichten der kohlsauren Verbindungen zu beseitigen, welche stets die M'OH -Kristalle bedecken. Die LiOH -Lösung war eine in Wasser bei Zimmertemperatur gesättigte.

In den erhaltenen Lösungen wurden die Quantitäten sowohl des freien Ätzalkali, als auch der kohlsauren Verbindungen bestimmt (durch Titrieren mit HCl bei Gegenwart von Phenolphthalein).

Es ergaben sich folgende Zahlenverhältnisse:

	Konzentration (Äquiv. im Liter)	Quantität des freien Ätzalkali
Für LiOH	5,016	98,6 %
„ KOH	3,810	96,2
„ NaOH	5,483	98,4

¹⁾ Prismen mit scharf abgeschnittenen Enden. (Anmerkung von Prof. BOGORODSKY.)

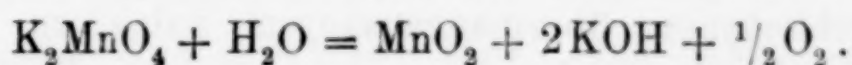
Die Konzentrationen der $M'MnO_4$ -Lösungen wurden durch Titrieren mit Oxalsäure bestimmt. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Für $LiMnO_4$	0,08650	} $\frac{M'MnO_4}{5}$ in einem Liter.
„ $KMnO_4$	0,09799	
„ $NaMnO_4$	0,18340	

Die Versuche über Desoxydation wurden folgendermaßen angestellt: in drei Reaktionsröhrchen, die sich in der unteren Hälfte verengten, mit zugeschliffenen Glasstäbchen verschlossen und in Dämpfe siedenden Wassers gebracht waren, wurden bestimmte Quantitäten von Ätzalkali und entsprechendem übermangansäuren Salze hineingegossen. Notiert wurde der Moment des Einführens in die Dämpfe kochenden Wassers und der Moment des Grünwerdens der Lösung, d. h. der Moment, wo die $M'MnO_4$ -Quantität schon so gering wurde, daß die Lösung, der Farbe nach, sich von der $M_2'MnO_4$ -Lösung der entsprechenden Konzentration nicht unterschied. Da alle drei Lösungen gleichzeitig und bei gleichen Temperaturverhältnissen erhitzt wurden, so war es leicht, den Unterschied in der Schnelligkeit der Desoxydation der verschiedenen übermangansäuren Verbindungen zu beobachten. Die Versuche zeigten, daß $LiMnO_4$ fast nicht desoxydiert. Während die $KMnO_4$ - und $NaMnO_4$ -Lösungen schon grün zu werden begannen und durch andere ersetzt wurden und von neuem bis $M_2'MnO_4$ desoxydierten, desoxydierte die $LiMnO_4$ -Lösung äußerst langsam. Nach langem Erhitzen begann das Reaktionsröhrchen mit $LiMnO_4$ matt zu werden, und gleichzeitig begann die Lösung sich aus rotviolett in blaugrünviolett und schließlich in grünlich zu verwandeln. Das geschah erst nach 25stündigem Erhitzen. Als das Röhrchen nach Beendigung des Versuchs von der Lösung befreit worden war, erwiesen sich die Wände desselben stark zerfressen, wodurch sich auch das Mattwerden der Wände erklärte. Dieser Umstand berechtigt zu der Behauptung, daß auch die stattgefunden Desoxydation durchaus der desoxydierenden Einwirkung des Alkali, welches aus dem Glas durch Ätzlithium ausgelaugt war, zugeschrieben werden kann. Deswegen ist es auch sehr wahrscheinlich, daß die $LiMnO_4$ -Lösung in $LiOH$ in einem Quarzröhrchen gar nicht desoxydieren würde, oder nur sehr langsam, langsamer, als es beobachtet worden war.

In betreff der weiter unten angeführten Zahlenangaben, die sich auf die $KMnO_4$ - und $NaMnO_4$ -Desoxydation beziehen, ist es notwendig zu bemerken, daß dieselben nur die Zahlengrenzen für die

zur Desoxydation fast des gesamten K- oder NaMnO_4 in das entsprechende $\text{M}_2'\text{MnO}_4$ nötige Zeit bezeichnen. Wie schon oben gesagt, haben SACCOUR und TEGENER bewiesen, daß K_2MnO_4 in alkalischer Lösung weiterhin desoxydieren muß im Sinne der Gleichung:



Gerade bei den oben beschriebenen Versuchen wurde beobachtet, daß die Reaktion fort dauert, wenn man die Mischung der $\text{M}'\text{OH}$ - und $\text{M}'\text{MnO}_4$ -Lösungen zu erwärmen fortführt, nachdem die letztere sich schon fast vollständig in $\text{M}_2'\text{MnO}_4$ umgesetzt hat, d. h. ganz grün geworden ist: die grüne Lösung wird allmählich heller und an den Wänden des Reaktionsröhrchens erscheint ein braunroter Niederschlag des MnO_2 -Hydrats. Somit ist der von SACCOUR und TEGENER vorhergesagte Verlauf der Reaktion in der Tat beobachtet worden. Einige der unten angegebenen Zahlen für die zur K- und NaMnO_4 -Desoxydation nötige Zeit beziehen sich eben auf die Fälle, wo das Erwärmen zu lange dauerte, d. h. wo schon die Desoxydation des entstandenen $\text{M}_2'\text{MnO}_4$ in MnO_2 begonnen hatte. Die ganze Schwierigkeit der beschriebenen Versuche bestand darin, daß es nach der Färbung der reagierenden Mischung (die Färbung wurde dem Augenschein nach bestimmt) äußerst schwierig war, ein und denselben Moment für die Desoxydation der verschiedenen $\text{M}'\text{MnO}_4$ -Mengen festzustellen. Die Veränderung der Färbung auf der Grenze zwischen der ersten und zweiten Desoxydationsphase vollzieht sich derart allmählich, daß das Ende der ersten Phase in allen Fällen bei den verschiedenen Konzentrationen des Restes von $\text{M}'\text{MnO}_4$ unzweifelhaft notiert wurde. In den angeführten Zahlen ist von Bedeutung, daß sie als Maximalgrößen in bezug auf die zur Desoxydation fast des gesamten K- oder NaMnO_4 nötige Dauer der Reaktion erscheinen. Mit diesem Vorbehalt bekommen wir folgende Zahlen:

Quantität von $\text{M}'\text{OH}$	Quantität von $\text{M}'\text{MnO}_4$	Dauer der Reaktion
KOH	KMnO_4	
a) 4,98 cm ³	0,085 cm ³	18 Min.
b) 4,98 „	0,203 „	402 „
NaOH	NaMnO_4	
a) 4,97 cm ³	0,165 cm ³	208 Min.
b) 5,01 „	0,085 „	105 „
LiOH	LiMnO_4	
4,97 cm ³	0,288 cm ³	1500 Min. = 25 Stdn.

Aus der Prüfung der Ziffern geht hervor, daß die Ergebnisse der Versuche nur einen qualitativen Beweis des Unterschiedes der

Schnelligkeitsgrade der Desoxydation verschiedener übermangansaure Salze von Alkalimetallen liefern. Die Koeffizienten der Schnelligkeitsgrade der Reaktion konnten nicht bestimmt werden angesichts der Unmöglichkeit, wegen geringer Konzentration die Mengen der unzersetzt gebliebenen übermangansauren Salze zu bestimmen. Gleichwohl wurde durch die Versuche folgender Tatbestand bewiesen: LiMnO_4 desoxydiert in LiOH -Lösung bei weitem langsamer als die entsprechenden K- und Na-Salze in ihren Ätzalkalien.

Dadurch wird die von Prof. A. J. BOGORODSKY geäußerte Vermutung bestätigt. Die Ergebnisse der oben beschriebenen Versuche bestätigen die Voraussetzung eines Zusammenhanges zwischen der Desoxydationsreaktion der übermangansauren Salze von Alkalimetallen und der Fähigkeit des gegebenen Alkalimetalls, ein Peroxyd zu geben, desgleichen stützen sie die Behauptung, daß der Mechanismus der Desoxydationsreaktionen in einer Zwischenbildung des Peroxyds eines Alkalimetalls besteht. Um diesen Gedanken auf seine Richtigkeit hin zu prüfen, war es vor allem erwünscht, sich von der Möglichkeit eines tatsächlichen Zustandekommens der Desoxydationsreaktion nach den oben beschriebenen Phasen zu überzeugen, mit zuvor eingeführtem Peroxyd des Alkalimetalls. Wenn man zur Lösung des übermangansauren Salzes eines Alkalimetalls, z. B. K, bei Gegenwart von freiem Alkali, die Peroxyde des Metalls oder die von H_2O_2 zusetzt, so entsteht bekanntlich eine energische Reaktion der Desoxydation sowohl des Peroxyds, als auch des übermangansauren Salzes bis zur Bildung von Wasser und MnO_2 . Keine Zwischenreaktion der $\text{M}_2'\text{MnO}_4$ -Bildung wird beobachtet. Jedoch wird ein derartiger stürmischer Verlauf der Reaktion nur durch sehr erhebliche Konzentration des Peroxydes hervorgerufen. Bei geringen Konzentrationen desselben verläuft die Reaktion langsam, und zwar mit Bildung von $\text{M}_2'\text{MnO}_4$ in Form eines Zwischenstoffes.

Dieser Tatbestand ist von dem englischen Chemiker BRODY¹⁾ nachgewiesen worden. Er wies darauf hin, daß wenn man eine genügend verdünnte Lösung des Peroxyds nimmt, $\text{M}'\text{MnO}_4$ zuerst in $\text{M}_2'\text{MnO}_4$ desoxydiert und dann bei weiterem Zusetzen der Peroxydlösung $\text{M}_2'\text{MnO}_4$ in MnO_2 desoxydiert. Aber keine Angaben, weder über die Konzentrationen der zu dieser Reaktion verwendeten Stoffe, insbesondere $\text{M}'\text{OH}$, noch über die an der Reaktion beim Übergehen von Mn aus der 7 wertigen in die 6 wertige und zuletzt in die

¹⁾ *Pogg. Ann.* 120 (1863), 294—331.

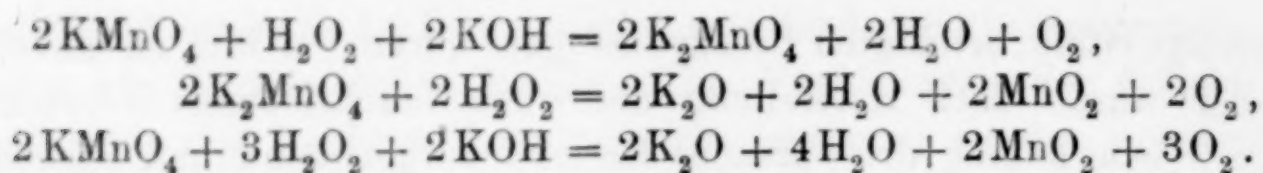
4wertige Stufe beteiligten Peroxydmengen waren bei ihm zu finden. Daher wurde nach Herstellung der oben beschriebenen Versuche eine Wiederholung der Versuche BRODY's vorgenommen mit Berücksichtigung der quantitativen Seite der Reaktion.

Zu diesem Zweck wurden H_2O_2 - und KMnO_4 -Lösungen zubereitet. Ihre Konzentration war $\text{KMnO}_4 - 0,00835 \frac{\text{KMnO}_4}{5}$ im Liter und $\text{H}_2\text{O}_2 - 0,0027 \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{2}$ im Liter. Zur Bereitung der H_2O_2 -Lösung wurde ein 30-prozentiges Perhydrolpräparat gebraucht. Der Versuch wurde folgendermaßen angestellt: zu einer gewissen Menge KMnO_4 -Lösung wurde KOH -Lösung zugesetzt und in der erhaltenen Mischung wurde KMnO_4 durch H_2O_2 abtitriert bis zur Erzielung einer rein grünen Färbung. Darauf wurde nach Abzählung des angewandten H_2O_2 das Zusetzen desselben fortgesetzt, bis sich eine rotbraune, trübe Lösung bildete, und darauf wurde die zweite Abzählung vorgenommen. Die Schwierigkeiten in diesen Versuchen bestanden bloß darin, daß es schwer war, ganz genau das Ende sowohl der ersten, als auch der zweiten Reaktion zu notieren, da die Färbung der Lösung eine geringe Menge der zurückgebliebenen, unreaktiert gebliebenen Substanz (KMnO_4 oder K_2MnO_4) verdeckte. Zum Zweck größerer Genauigkeit der Bestimmung des Endes beider Reaktionen wurden reine Lösungen der entsprechenden Konzentrationen sowohl des K_2MnO_4 , als auch des MnO_2 -Hydrats (suspendiert) zubereitet, mit denen die reagierende Mischung der Lösungen nach ihrer Färbung verglichen wurde.

Es sind folgende Ergebnisse erhalten worden:

Nr. des Versuches	Quantität KMnO_4 in cm^3	Quantität H_2O_2 in cm^3		Auf beide zugleich
		auf die erste Phase	auf die zweite Phase	
1	16,2	9,3 (10,0)	18,1 (20,0)	27,4 (30,0)
2	16,2	10,0	19,3	29,3
3	16,2	9,7	18,3	28,0

Die oben angeführten Zahlen bezeichnen z. B. für den Versuch 1, daß auf 16,2 cm^3 KMnO_4 für die erste Reaktionsphase 9,3 cm^3 , für die zweite 18,1 und für beide zugleich 27,4 Wasserstoffperoxyd aufging. Die rechts in Klammern in jeder Abteilung befindlichen Zahlen bezeichnen die Menge von H_2O_2 , welche theoretisch nötig wäre, damit die Reaktion folgenden Gleichungen entspräche:



Der Umstand, daß die von mir erhaltenen Zahlen kleiner als diejenigen sind, welche bei regelmäßiger Titrierung erhalten werden müßten, erklärt sich dadurch, daß z. B. die Lösungen nach Desoxydation des K_2MnO_4 und Klärung der Flüssigkeit (der Niederschlag setzt sich erst nach einigen Stunden ab) sich in allen Versuchen als grünlich gefärbt erwiesen.

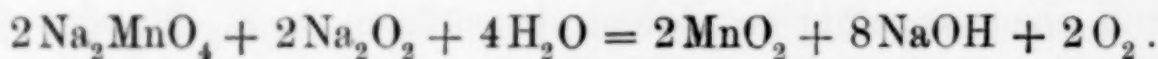
Die angeführten Zahlen beziehen sich auf diejenigen Fälle der Desoxydation des KMnO_4 , wo die KOH -Konzentration nicht weniger als $\text{N}/1$ oder $\text{N}/5$ war. Wenn jedoch die KOH -Konzentration in der Mischung ungefähr $\text{N}/20$ oder $\text{N}/50$ ist, so verläuft die erste Reaktionsphase (1) anders: gleichzeitig mit der Bildung von K_2MnO_4 bildet sich auch ein Niederschlag des MnO_2 -Hydrats. Daher wird die Grünfärbung der Lösung bei Anwendung einer größeren Menge H_2O_2 erreicht, während auf die zweite Phase (2) eine geringere Menge H_2O_2 im Vergleich mit den in der Tabelle angeführten Zahlen geht. Die Gesamtmasse des verbrauchten Wasserstoffperoxyds bleibt ungefähr dieselbe.

Auf dieselbe Weise, wie die Verringerung der Konzentration in bezug auf M'OH , wirkt auch die Steigerung der Temperatur.

Was die Desoxydation des LiMnO_4 in LiOH durch H_2O_2 betrifft, so verläuft dieselbe ebensogut, wie die Desoxydation des KMnO_4 in KOH .

Zum Schluß des experimentellen Teils dürfte es wohl angemessen sein, aus einer Reihe anderer vom Verfasser angestellter Versuche¹⁾ auf das Zustandekommen der Oxydationsreaktion des Manganperoxyds in eine mangansaure Verbindung in Wasserlösung hinzuweisen.

Bei Na_2MnO_4 -Desoxydation in NaOH -Lösung durch Na_2O_2 verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung



DIFFERENBACH gelang es, diese Reaktion in der umgekehrten Richtung verlaufen zu lassen, indem er als Oxydierungsstoff für MnO_2

¹⁾ Der Verfasser hat eine Reihe von Untersuchungen mit Cr , Fe , Co und Ni -Oxyden angestellt, deren Ergebnisse nicht in diese Arbeit aufgenommen sind.

KMnO_4 und rotes Blutlaugensalz benutzte.¹⁾ Da die Schmelze von NaOH und MnO_2 mit Na_2O_2 Na_2MnO_4 gibt, in der wäßrigen Lösung jedoch die Reaktion umgekehrt verläuft, so wurde der Versuch gemacht, diejenigen Bedingungen aufzufinden, welche als Grenze zwischen den Reaktionen in dieser und jener Richtung dienen. Und in der Tat erwies es sich, daß Na_2MnO_4 sich aus Na_2O_2 , NaOH und MnO_2 bilden kann bei bedeutend niedrigerer Temperatur (als beim Schmelzen) und in Gegenwart von Wasser.

Der Versuch wurde folgendermaßen angestellt: es wurden einige Tropfen Wasser genommen, 2—4 g NaOH in fester Gestalt zugesetzt, die Mischung bis zum Sieden erhitzt und in die Flüssigkeit frisch gefälltes MnO_2 eingeführt. Wenn zu einer derartigen, fast bis zum Sieden erhitzten Mischung von NaOH und MnO_2 Körnchen von festem Na_2O_2 zugesetzt werden, so scheidet sich Gas aus und die Lösung erhält eine grüne Färbung des entstandenen Na_2MnO_4 . Die gewonnene Lösung war derart konzentriert, daß sie bei ungefähr $70-80^\circ$ erstarrte.

Der Mechanismus der Desoxydationsreaktionen.

Die oben beschriebenen Versuche und Angaben über die Desoxydationsreaktionen der übermangansauren Verbindungen sprechen mit genügender Berechtigung für die Richtigkeit der Ansicht über die Beteiligung der Peroxyde an den untersuchten Reaktionen der Desoxydation und Oxydation. Es entsteht die Frage, wie man sich bei Annahme einer solchen Erklärung diesen Reaktionsmechanismus in Form von chemischen Gleichungen vorzustellen habe.

Aus der Zusammenstellung der angeführten Daten ist zu ersehen, daß ein völliger Parallelismus zwischen den Oxydations- und Desoxydationsreaktionen der Verbindungen höherer Mn-Oxyde einerseits und den entsprechenden Reaktionen dieser Verbindungen mit Peroxyden von Wasserstoff und Alkalimetallen andererseits besteht. Wenn man als Grundlage für die Einsicht in den Mechanismus dieser Reaktionen die notwendige Beteiligung des sich in dem Prozesse der Oxydation oder Desoxydation bildenden Peroxyds nimmt, so gelangt man zu einer Erklärung des Mechanismus dieser Reaktionen, welche schon längst in der Lehre von der Autooxydation

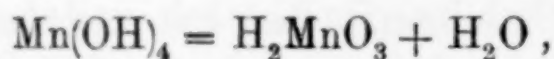
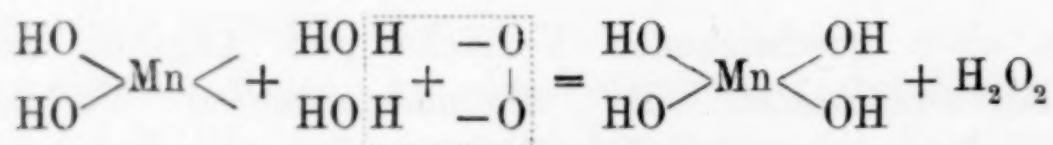
¹⁾ C. Bl. 1908, I, 1110; D.R.P. Nr. 195 323.

(und Autoreduktion)¹⁾ gegeben war. Zahlreiche Untersuchungen über die Autooxydation und Autoreduktion haben in vielen Fällen nicht nur die Bildung von Peroxyden der Alkalimetalle K oder Na und des Wasserstoffes in dem Prozesse der Reaktion wahrscheinlich gemacht, sondern haben auch ihre Bildung geradezu als wesentliche Zwischenprodukte der Reaktion bewiesen. Die vortrefflichen Untersuchungen ENGLER's und seiner Schüler²⁾ haben uns ein deutliches Bild von dem Mechanismus der Autooxydationsreaktion geliefert.

Daher dürfte es wohl selbstverständlich sein, den Mechanismus der Autooxydationsreaktion zur Erklärung der Oxydations- und Desoxydationserscheinungen der übermangansauren Verbindungen nicht nur in alkalischen, sondern auch in sauren Lösungen anzuwenden.

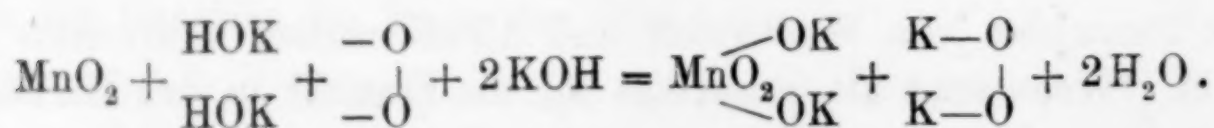
Dann wird sich uns der Mechanismus der Reaktionen übermangansaurer Verbindungen in folgender Gestalt darstellen.

Für Manganoxydul geben ENGLER und WEISSBERG folgendes Schema zur Oxydationsreaktion:



d. h. das Mangan-hydroxydul geht in Mangan-peroxydhydrat über.

Das Wasserstoffperoxyd, das sich in der Reaktion bildet, dient im weiteren auch zur Umsetzung des Mangan-hydroxydul in Mangan-peroxydhydrat usw. Indem wir dieses Grundschemata zum Ausgangspunkt nehmen, können wir uns die Bildung von K_2MnO_4 aus KOH , MnO_2 und Sauerstoff folgendermaßen vorstellen:

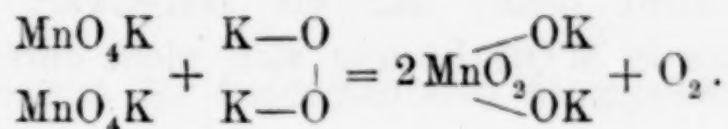


¹⁾ Der Ausdruck Autoreduktion ist von JUST und KAUKO eingeführt, die die Desoxydation von KMnO_4 durch H_2 (gasartig) in neutralen Lösungen untersucht haben. Vgl. *Z. phys. Chem.* **76** (1911), 601—640.

²⁾ ENGLER und WEISSBERG, „Kritische Studien über die Vorgänge der Autooxydation“ (1904).

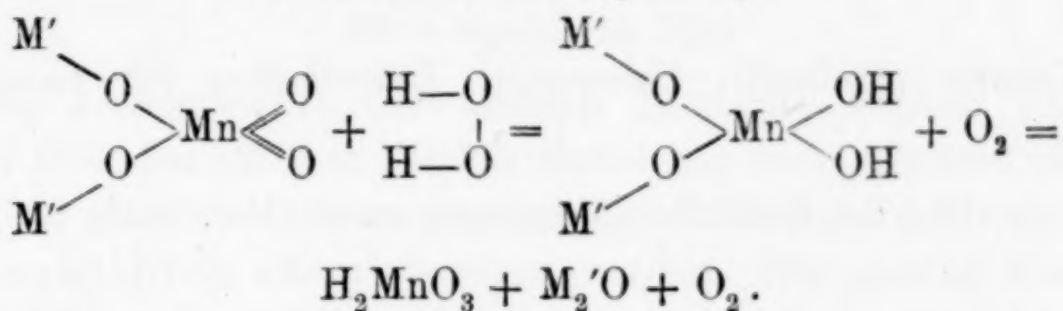
Den Mechanismus der Reduktion der übermangansauren Verbindungen durch Peroxyde können wir uns erklären.

Die Reduktion des KMnO_4 in KOH-Lösung:



Der sich bei dieser Reaktion bildende Sauerstoff gibt von neuem mit M'OH ein Peroxyd und so verläuft der Prozeß weiter.

Reduktion des $\text{M}_2'\text{MnO}_4$:



Auf eben diese Weise lassen sich gleichfalls die katalytische Einwirkung von MnO_2 auf H_2O_2 in alkalischer Lösung, sowie die Einwirkung von MnO_2 in alkalischer und von Manganoxydulsalzen (z. B. MnSO_4) in saurer Lösung auf KMnO_4 und eine ganze Reihe anderer Reaktionen erklären.

Zum Schluß bleibt uns noch übrig, für eine unwillkürlich sich aufdrängende Frage eine Antwort zu finden: wie groß ist die Konzentration des Peroxyds, das sich in der M'OH -Lösung bildet, um denjenigen Verlauf der Reaktion zu bedingen, welcher z. B. in den oben angeführten Versuchen mit Desoxydation der übermangansauren Salze in alkalischen Lösungen beobachtet wird? In den Versuchen mit Desoxydation des KMnO_4 durch H_2O_2 , sogar bei Konzentrationen des H_2O_2 von ungefähr 0,002 % (indem die Konzentration des H_2O_2 auf die ganze Flüssigkeitsmenge der reagierenden Mischung bezogen wurde) wurde bei Zimmertemperatur eine Schnelligkeit der Reaktion erhalten, welche sich nach Sekunden berechnen ließ.

Jedoch in den Versuchen mit Desoxydation des M'MnO_4 in M'OH ohne Zusetzen von H_2O_2 wurde dieser Schnelligkeitsgrad nach Minuten oder sogar Stunden bei Temperatur der Reaktion von fast 100° berechnet.

Auf Grund dieser Tatsachen ist es leicht auszurechnen, daß die Konzentration der Peroxyde alkalischer Metalle in der Lösung

$1 \cdot 10^{-6}\%$ erreicht, und höchstwahrscheinlich sogar weniger, d. h. daß sie außerhalb der möglichen Grenzen einer Bestimmung durch die üblichen Reaktionen der analytischen Chemie liegt, was natürlich nicht heißt, daß die Gegenwart von Peroxyden der Alkalimetalle in M'OH-Lösung sich nicht durch andere Mittel beweisen ließe.

Der Verfasser benutzt diese Gelegenheit, um seinen tiefsten Dank Herrn Prof. A. J. BOGORODSKY in Kasan für die Unterstützung zu äußern, die derselbe ihm bei Ausführung dieser Arbeit angedeihen ließ.

Kasan (Rußland), Universität, Laboratorium für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1927.

Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte. III.¹⁾**Revision des Atomgewichtes des Silbers.****Analyse des Silbernitrats.**

Von O. HÖNIGSCHMID, E. ZINTL und P. THILO.

Mit 4 Figuren im Text.

Die Atomgewichte der meisten Elemente können aus praktischen Gründen nicht in direkte Beziehung zum primären Standard $O=16.000$ gesetzt, sondern nur über eine Reihe von fundamentalen Atomgewichten darauf bezogen werden. Die genaue Festlegung dieser Fundamentalwerte gehört infolgedessen zu den vordringlichsten Aufgaben der Atomgewichtsforschung.

Den ersten Arbeitsplan zur Bestimmung der fundamentalen Atomgewichte verdanken wir BERZELIUS; erweitert und durchgeführt wurde er von MARIGNAC und STAS. Er gründet sich auf die Analyse der Halogenate und Halogenide des Natriums und Kaliums. Durch Überführung der Chlorate und Bromate in Chloride bzw. Bromide ergibt sich aus dem Verhältnis $RXO_3:RX$ das Molekulargewicht des betr. Metallhalogenids. Kombiniert man es mit dem Verhältnis des Metallhalogenids zum Silber, so läßt sich daraus das Atomgewicht des Silbers errechnen. Aus den Synthesen der Silberhalogenide ergeben sich dann die Atomgewichte der Halogene und daraus mit Hilfe der schon bekannten Molekulargewichte der Metallhalogenide auch die Atomgewichte der Metalle Kalium und Natrium. In dieser Weise sind die heute als „klassisch“ bezeichneten Werte der fundamentalen Atomgewichte ermittelt worden, die lange Zeit allgemein anerkannt und bis 1908 in der internationalen Atomgewichtstabelle angeführt wurden. Die nachfolgende Tabelle stellt sie zum Vergleich den modernen Werten gegenüber.

	1908	/	1926
Silber	107,93		107,88
Chlor	35,45		35,46
Brom	79,96		79,92
Jod	126,97		126,92
Natrium	23,05		23,00
Kalium	39,15		39,10

Bei den „modernen“ Atomgewichtsbestimmungen wich man von diesem Plane ab, denn es stellte sich heraus, daß die Chlorate und Bromate den modernen Anforderungen nicht genügen, weil sie schwierig rein darzustellen sind und kaum definiert zur Wägung gebracht werden können. So behauptete GUYE (2), daß Kaliumchlorat durch einfaches Umkristallisieren nicht von Chlorid zu befreien ist. Die Versuche von STÄHLER und MEYER (3) sowie unsere eigenen haben dies zwar widerlegt, doch zeigte sich, daß Kaliumchlorat nicht ohne Zersetzung durch Schmelzen entwässert werden kann. Nun beruht aber einer der Hauptfortschritte der modernen gegenüber den klassischen Atomgewichtsbestimmungen auf der Erkenntnis, daß nur durch Schmelzen das in den Kristallen eingeschlossene Wasser entfernt werden kann, wobei gleichzeitig die Oberfläche der Substanz so weit verkleinert wird, daß die Adsorption von Gasen nicht mehr ins Gewicht fällt.

Der moderne Wert für das Atomgewicht des Silbers beruht in der Hauptsache auf der von RICHARDS und FORBES (4) ausgeführten Synthese des Silbernitrats, welche 107,880 unter der Voraussetzung $N=14,008$ ergab. Einen zweiten Weg zur Bestimmung dieser wichtigen Konstant beschritten RICHARDS und WILLARD (5) durch Ermittlung der Verhältnisse $\text{LiClO}_4:\text{LiCl}:\text{Ag}$; aus ihren Resultaten folgt $\text{Ag} = 107,871$. Durch Kombination einer Reihe weiterer Beziehungen, die mit moderner Genauigkeit bestimmt wurden, läßt sich ebenfalls das Atomgewicht des Silbers errechnen. So fanden BAXTER und TILLEY (6) aus den Verhältnissen $2\text{AgJ}:\text{J}_2\text{O}_5$ und $\text{Ag}:\text{J}$ abnorm niedrige Zahlen zwischen 107,850 und 107,864. Aus der Verknüpfung der beiden Relationen $\text{KClO}_3:\text{KCl}$ (STÄHLER und MEYER) und $\text{KCl}:\text{Ag}$ [RICHARDS und STÄHLER (7)] ergibt sich $\text{Ag} = 107,880$. Den gleichen Wert berechnete SCHEUER (8) aus den Verhältnissen $2\text{Ag}:\text{SO}_2:\text{Ag}_2\text{SO}_4:2\text{AgCl}$. Ferner kann aus dem von RICHARDS, KÖTHNER und TIEDE (9) festgestellten Verhältnis $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Ag}$ unter Zuhilfenahme der Ergebnisse der Silbernitrat-synthese von RICHARDS und FORBES und der Chlorsilbersynthese von RICHARDS und WELLS (10) das Atomgewicht des Silbers zu 107,881 unter der Voraussetzung $\text{H}=1,008$ abgeleitet werden. ZINTL und MEUWSEN (11) berechneten $\text{Ag} = 107,880$ aus dem von ihnen bestimmten Verhältnis $\text{NaNO}_3:\text{NaCl}$ unter Zuhilfenahme der Werte für $\text{NaCl}:\text{Ag}$ und $\text{AgCl}:\text{Ag}$ (RICHARDS und WELLS). In der nachfolgenden Tabelle sind alle berechneten modernen Werte für das Atomgewicht des Silbers zusammengestellt. Außer den schon an-

gegebenen enthält sie noch zwei Werte, die von GUYE (12) aus den Verhältnissen $\text{Ag}_2\text{SO}_4:2\text{AgCl}$ [RICHARDS und JONES (13)], $\text{AgCl}:\text{Ag}$ [RICHARDS und WELLS (10)], $\text{N}:\text{S}$ [BURT und USHER (14)], $\text{BaCl}_2:2\text{Ag}$ [RICHARDS (15)] und $\text{BaCl}_2:2\text{H}_2\text{O}$ [BAKER und ADLAM (16)] errechnet wurden.

Verhältnis	Ag	Voraussetzung
$\text{Ag}:\text{AgNO}_3$	107,880	$\text{N} = 14,008$
$\text{LiClO}_4:\text{LiCl}:\text{Ag}$	107,871	—
$\text{J}_2\text{O}_5:2\text{AgJ}, \text{Ag}:\text{J}$	107,864	—
$\text{KClO}_3:\text{KCl}:\text{Ag}$	107,880	—
$2\text{Ag}:\text{SO}_2:\text{Ag}_2\text{SO}_4:2\text{AgCl}$	107,880	—
$\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Ag}, \text{AgNO}_3:\text{Ag}, \text{AgCl}:\text{Ag}$.	107,881	$\text{H} = 1,008$
$\text{NaNO}_3:\text{NaCl}:\text{Ag}, \text{Ag}:\text{AgCl}$	107,880	$\text{N} = 14,008$
$\text{Ag}_2\text{SO}_4:2\text{AgCl}:2\text{Ag}, \text{N}:\text{S}$	107,877	$\text{N} = 14,008$
$2\text{H}_2\text{O}:\text{BaCl}_2:2\text{Ag}$	107,876	$\text{H} = 1,008$

Sieht man von dem auffallend niedrigen Wert 107,864 ab, so liegen die übrigen Zahlen zwischen 107,871 und 107,881. Während der letztere Wert 107,88 in alle Atomgewichtstabellen Aufnahme gefunden hat, gibt RICHARDS (17) der niedrigeren Zahl 107,872 den Vorzug. Der internationale Silberwert ist demnach mit einer Unsicherheit von $\frac{1}{10000}$ behaftet und dies hat zur Folge, daß auch die Atomgewichte der meisten übrigen Elemente höchstens mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{10000}$ angegeben werden können, obwohl sie in bezug auf Silber weit genauer festgelegt sind.

Diese Unsicherheit besteht schon seit mehr als 15 Jahren, ohne daß in der Zwischenzeit trotz der in der Methodik der Atomgewichtsforschung erzielten Fortschritte erfolgversprechende Anstrengungen zu ihrer Beseitigung gemacht worden wären. Diese Tatsache findet ihre Erklärung in den Schwierigkeiten, welche sich der Lösung dieses zurzeit wichtigsten Problems der Atomgewichtsforschung entgegenstellen. Nur wenige Reaktionen sind es, welcher es gestatten, das Verhältnis von Silber zu Sauerstoff, wenn auch indirekt, wirklich quantitativ zu erfassen, nachdem die direkte Bestimmung durch Zersetzung oder Reduktion des Silberoxyds wegen seiner Unbeständigkeit von vorneherein als wenig aussichtsvoll erscheinen muß, abgesehen davon, daß in Anbetracht des geringen Sauerstoffgehaltes des Silberoxyds die Zahlenverhältnisse für eine genaue Bestimmung viel zu ungünstig liegen. Da das Silberoxyd nur 7% Sauerstoff enthält, ist es klar, daß die bei der Bestimmung desselben unvermeidlichen Analysenfehler in dem zu bestimmenden Atomgewicht des Silbers Schwankungen bedingen müssen, die weit über das zulässige Maß hinausgehen.

Erst in jüngster Zeit wurde eine derartige Analyse des Silberoxyds durch thermische Zersetzung desselben von RILEY und BAKER (18) ausgeführt. Ihre Untersuchung bietet einen Beweis für die Richtigkeit der oben geäußerten Ansicht, daß das Silberoxyd sich wenig als Analysenmaterial für derartige Standardbestimmungen eignet. Sie zeigten, daß es nicht einmal bei 100° ohne Sauerstoffverlust getrocknet werden kann, weshalb sie ein noch wasserhaltiges Präparat zur Wägung brachten, und das während der thermischen Zersetzung abgegebene Wasser durch Absorption desselben mittels Phosphorpentoxyd bestimmten. Diese Methode wird niemals sehr genaue Resultate geben, was besonders in einem Falle, wie dem vorliegenden, sehr ins Gewicht fällt, da hier ein Fehler von 0,1 mg im Gewicht des Sauerstoffs eine Änderung des Atomgewichtes des Silbers um 0,008 Einheiten bewirkt. Die Resultate der von den beiden Autoren ausgeführten 6 Analysen weisen bei starker Streuung eine maximale Differenz der Einzelwerte von 0,011 Einheiten auf und führen zu dem ganz unwahrscheinlich niedrigen Atomgewichtswert $Ag = 107,864$.

BRAUNER (19) findet eine Erklärung für diesen niedrigen Wert in der Tatsache, daß die Autoren ihr durch Zersetzung des Oxyds erhaltenes Silber im Wasserstoffstrom geschmolzen haben, ohne zu berücksichtigen, daß das Silber während des Schmelzens bereits verdampft und so einen Gewichtsverlust erleiden muß. Demgegenüber wenden RILEY und BAKER (20) ein, daß bei ihrer Versuchsanordnung ein solcher Verlust unmöglich war und daß sie bei wiederholtem Schmelzen ein und derselben Silberprobe schließlich zur Gewichtskonstanz gelangten, was nicht möglich wäre, wenn durch Verdampfung ein Substanzverlust eintreten würde.

Fraglos hat BRAUNER mit der Angabe bezüglich der Verdampfung des schmelzenden Silbers recht, denn jeder, der Atomgewichtssilber in größeren Mengen im Wasserstoffstrom geschmolzen hat, hatte reichlich Gelegenheit, sich von der erwähnten Tatsache zu überzeugen. Wenn RILEY und BAKER trotzdem bei wiederholtem Schmelzen ihres Silbers Gewichtskonstanz erreichen, so ist dies sehr verwunderlich und könnte nur so erklärt werden, daß der Silberdampf tatsächlich quantitativ in den kälteren Teilen ihres Schmelz- und Wägegefäßes kondensiert wurde, was in einzelnen Fällen wohl möglich ist, nicht aber immer der Fall zu sein braucht, da die Erfahrung lehrt, daß bei Sublimationen die entwickelten Dämpfe oft meterlange enge Glasröhren passieren, ohne vollständig kondensiert zu werden.

Es ist auch nicht recht einzusehen, warum die beiden Autoren ihr Silber unbedingt geschmolzen zur Wägung bringen wollen, während sie doch andererseits das schwammig-pulverige Oxyd, das beträchtliche Mengen Luft auf seiner Oberfläche adsorbieren muß, ohne jede Vorsichtsmaßregel wogen. Wir sind der Meinung, daß die Analyse des Silberoxyds, auch abgesehen von dem ungünstigen Verhältnis der beiden Elemente, so lange keine Aussicht auf Erfolg bietet, als es nicht möglich ist, wirklich definiertes und vollkommen wasserfreies Oxyd im Vakuum zu wägen (24).

Muß man somit vorläufig von der Analyse der binären Sauerstoffverbindungen des Silbers Abstand nehmen, so wird man vor die Aufgabe gestellt, andere möglichst sauerstoffreiche Salze des Silbers zur Untersuchung heranzuziehen, die neben Silber und möglichst viel Sauerstoff nur noch ein einziges Element mit genau bekanntem Atomgewicht enthalten. Am geeignetsten hierzu würden Silberchlorat und -perchlorat erscheinen, die man, von gewogenem Silber ausgehend, auf dem Wege über das Nitrat darstellen könnte und die sich leicht in Silberchlorid verwandeln lassen, so daß man direkt zu dem Verhältnis $\text{Ag}:3\text{O}$ bzw. $\text{Ag}:4\text{O}$ gelangen würde, ohne daß bei der Berechnung das Atomgewicht des Chlors benötigt würde. Leider zersetzen sich beide Salze so leicht, daß es, wie wir selbst festgestellt haben, nicht möglich ist, sie durch Trocknen selbst bei einer wenig über 100° liegenden Temperatur zur Gewichtskonstanz zu bringen. Eine einfache Trocknung bei Zimmertemperatur im Vakuum, wie sie MARIGNAC und STAS im Falle des Silberchlorats und -bromats angewandt haben, wird selbst bei erreichter Gewichtskonstanz niemals die Garantie für vollständige Entwässerung bieten können und damit scheiden vorläufig die beiden Salze als Analysenmaterial für die Atomgewichtsbestimmung des Silbers aus.

Unter allen anderen Sauerstoffsalzen des Silbers verdient das Nitrat den Vorzug, da es 30% O und neben diesem außer Silber nur noch Stickstoff enthält, dessen Atomgewicht heute als sehr genau bekannt angesehen werden darf. Zwei Wege stehen zur Ermittlung des Verhältnisses $\text{Ag}:\text{AgNO}_3$ offen: erstens die Synthese durch Verwandlung einer gewogenen Menge Silber in das Nitrat und zweitens die Analyse durch Reduktion des gewogenen Nitrats zu metallischem Silber. Die erste Methode ist wiederholt angewandt worden, zum letztenmal und in erfolgreichster Weise von RICHARDS und FORBES (3). Diese Untersuchung, deren Ergebnis den STAS'schen

Silberwert zum Fall gebracht hat, wird als eine Spitzenleistung der Atomgewichtsforschung gewertet.

Die beiden Forscher lösten eine gewogene Menge reinsten Silbers in einem Quarzkolben in reiner Salpetersäure, trockneten das entstandene Silbernitrat sehr vorsichtig in einem trockenen Luftstrom mit Hilfe eines elektrischen Ofens und brachten es schließlich geschmolzen zur Wägung.

Die größte Schwierigkeit bereitete die vollständige Entwässerung des geschmolzenen Silbernitrats, da es sich hier um die Befreiung einer festen Salzkruste von Wasser handelte, und die Autoren verwendeten auch viel Zeit und Mühe auf die Ermittlung der Größe der sich dabei ergebenden Fehlerquelle. Zu diesem Zwecke zersetzten sie 50 g Silbernitrat, das in ähnlicher Weise wie die Analysesubstanz getrocknet und geschmolzen war, durch Erhitzen auf 490° , reduzierten die entstehenden nitrosen Gase durch Kupferspiralen und leiteten den resultierenden Stickstoff durch ein gewogenes Rohr mit Phosphorpentoxyd, um aus dessen Gewichtszunahme den Wassergehalt des Silbernitrats zu bestimmen. Auf diese Weise wurden in 50 g Nitrat im Mittel 1,3 mg Wasser gefunden. Eine Menge von 0,2 mg Wasserstoff in den verwendeten 300 g Kupferpulver hätte genügt, um 1 mg Wasser zu liefern und da der Wasserstoff nicht mit Sicherheit vollständig aus dem Kupfer ausgetrieben werden konnte — ein Leerversuch zeigte, daß 62% des gefundenen Wassers aus dem Kupfer stammte —, wird die Sicherheit und Verlässlichkeit einer solchen Bestimmung natürlich wesentlich in Frage gestellt.

Zur Erbringung des Beweises, daß beim Eindampfen der Silbernitratlösung nichts verspritzte oder vom Luftstrom fortgerissen wurde, dienten zwei Analysen, bei welchen das geschmolzene Silbernitrat nach Beendigung der Bestimmung noch zweimal aufgelöst, nach Abdampfen der Lösung geschmolzen und jedesmal gewogen wurde.

Bei der ersten dieser Bestimmungen ergab sich eine ständige Gewichtszunahme von insgesamt 0,13 mg und bei der zweiten eine ebenso ständige Abnahme von gleichfalls 0,13 mg. Diese Differenzen gehen weit über die Wägefehler hinaus. Die Autoren glauben aus dem Fehlen einer bestimmten Tendenz zur Abnahme oder Zunahme auf die Zuverlässigkeit der Methode schließen zu dürfen. Gleichwohl könnten diese Gewichtsschwankungen bedenklich stimmen und Zweifel darüber aufkommen lassen, ob es unter den angewandten

Versuchsbedingungen möglich war, tatsächlich das wahre Gewicht des Silbernitrats zu ermitteln.

Nicht ganz unbedenklich scheint es uns ferner, wenn RICHARDS und FORBES bei der Berechnung der Vakuumkorrekturen für Silber und Silbernitrat die jeweilige Änderung der Luftdichte unberücksichtigt lassen und einen Mittelwert verwenden. Bei der Empfindlichkeit der Bestimmungsmethode, die darin zum Ausdruck kommt, daß schon eine Differenz von 0,02 mg im Silbergewicht bei den Silbermengen bereits eine Einheit der dritten Dezimale des Atomgewichts ausmacht, kann durch die normalen Änderungen der Luftdichte das Endresultat doch sehr wesentlich beeinflußt werden, wie die folgende Rechnung zeigt.

Für die in der folgenden Tabelle angegebenen Luftdichten wurden diejenigen angenommen, die RICHARDS als die extremen für HARVARD angibt und seine 15. Analyse wurde damit in der Weise umgerechnet, daß die Gewichte von Silber und Silbernitrat in Luft durch umgekehrte Anwendung der angegebenen Vakuumkorrekturen ermittelt wurden.

Gewicht in Luft	Luftdichte	Vak.-Korr.	Gew. i. Vak.	Diff.
9,01809 g Ag	0,001170	− 0,26 mg	9,01783	} 0,02 mg
9,01809 g Ag	0,001246	− 0,28 „	9,01781	
14,19936 g AgNO ₃	0,001170	+ 0,183 „	14,20119	} 0,12 „
14,19936 g AgNO ₃	0,001246	+ 0,195 „	14,20131	

Die Zahlen für das Silber differieren nur um 0,02 mg, die für Silbernitrat jedoch um 0,12 mg. Wenn man annimmt, daß die Luftdichte während der ganzen Dauer dieses einen Versuches unverändert geblieben ist, so ergibt sich das Atomgewicht aus den Werten:

bei niedriger Luftdichte: 107,879,
bei hoher Luftdichte: 107,876,
während RICHARDS 107,878 berechnet.

Trotz der geäußerten Bedenken erscheint die von den beiden Forschern befolgte Arbeitsweise auch heute noch kaum in wesentlichen Punkten verbesserungsfähig, so daß eine Wiederholung der Synthese notwendigerweise zu dem gleichen Resultat führen müßte.

Der zweite Weg zur Bestimmung des Verhältnisses $\text{AgNO}_3 : \text{Ag}$, die Reduktion des Silbernitrats zu metallischem Silber, ist bisher noch nicht versucht worden, obwohl er uns Vorteile gegenüber der Synthese zu bieten scheint. Bevor wir auf die Diskussion dieser Frage und die Beschreibung der von uns ausgeführten Silbernitrat-analyse eingehen, möchten wir noch auf einige andere Möglichkeiten zur Lösung der Frage nach dem Atomgewicht des Silbers hinweisen.

Wenn schon nach dem oben Gesagten die direkte Analyse des Silberchlorats oder -perchlorats wenig aussichtsvoll erscheint, so könnte man auf indirektem Wege zum gleichen Ziele gelangen, indem man irgendein zur genauen Wägung geeignetes Metallchlorat oder -perchlorat in das entsprechende Chlorid verwandelt und dieses mit Silber mißt. Diesen Weg gingen in umgekehrter Richtung RICHARDS und WILLARD (5), indem sie zunächst das Verhältnis $\text{LiCl} : \text{Ag}$ und dann durch Umwandlung des Lithiumchlorids in das Perchlorat das Verhältnis $\text{LiCl} : \text{LiClO}_4$ bestimmten, wodurch sie durch Kombination beider zu der einfachen Relation $\text{Ag} : 4\text{O}$ gelangten, ohne bei der Berechnung die Atomgewichte von Lithium und Chlor zu benötigen. Diese Untersuchung ergab den niedrigeren Silberwert $\text{Ag} = 107,871$.

Hier wäre auch die von STÄHLER und MEYER (2) ausgeführte Bestimmung der Verhältnisse $\text{KClO}_3 : \text{KCl} : \text{Ag}$ zu erwähnen, die zu dem Werte $\text{Ag} = 107,88$ führte. Werden aber die STÄHLER'schen Analysen mit dem neuen im Münchner Atomgewichtslaboratorium bestimmten Verhältniswert $\text{KCl} : \text{Ag} = 0,691149$ umgerechnet, so ergibt sich für Silber das bedeutend höhere Atomgewicht $\text{Ag} = 107,886$.

Wir haben die Bearbeitung des Problems von drei Seiten in Angriff genommen, und zwar durch die Analyse des Silbernitrats, über welche im nachstehenden berichtet wird, dann durch die Analyse der Metallperchlorate, welche derzeit noch im Gange ist, und schließlich durch die Umwandlung der Alkalinitrate in Chloride und Messung der letzteren mit Silber. Die mit Natriumnitrat erzielten Ergebnisse wurden vor zwei Jahren von ZINTL und MEUWSEN (11) mitgeteilt, während über die Umwandlung von Kaliumnitrat in Chlorid ZINTL und GOUBEAU in der nachfolgenden Mitteilung berichten.

Die Gründe, die uns veranlaßten, der Analyse des Silbernitrats gegenüber der Synthese desselben den Vorzug zu geben, sind vor-

nehmlich die folgenden. Im wesentlichen besteht die Analyse in sehr einfachen Operationen. Reines kristallisiertes Silbernitrat wird in einem entsprechenden Quarzschiffchen getrocknet, geschmolzen und gewogen, sodann durch Erhitzen im Wasserstoffstrom reduziert und das erhaltene Metall wieder gewogen, ohne daß eine Überführung des Analysenmaterials aus einem Gefäß in ein anderes oder eine Auflösung bzw. Filtration desselben notwendig wäre. Die zu wägenden Apparate befinden sich, wie bei anderen nach der Halogenidmethode ausgeführten Bestimmungen stets in trockener und filtrierter Luft in einer geschlossenen Apparatur oder im Exsiccator und kommen mit der Laboratoriumsatmosphäre nur während der Wägung und der Übertragung aus dem Exsiccator in den Reaktionsapparat oder umgekehrt in Berührung.

Bei der Synthese hingegen handelt es sich darum, gewogenes Silber in geeigneten Quarzkolben in Salpetersäure zu lösen, ohne daß dabei infolge der Gasentwicklung ein Verspritzen der Lösung stattfindet, dann diese Lösung einzudampfen und das in Form von Salzkrusten zurückbleibende Nitrat zu entwässern und zu schmelzen. Der Quarzkolben wird während dieser schwierigen Operationen viele Stunden lang in einem elektrisch geheizten Ofen erhitzt, durch welchen unkontrollierte Laboratoriumsluft streicht, deren Einwirkungen er bei etwa 230° ausgesetzt bleibt. Wiewohl er vor jeder Wägung äußerlich gesäubert wird, bleibt es fraglich, ob sein Gewicht während der ganzen Dauer des Versuches unverändert bleibt, da es nicht möglich ist, durch Kontrollwägungen festzustellen, bei welcher Operation etwa eine Gewichtsveränderung erfolgt ist. Wie später ausgeführt wird, spielte bei unseren Versuche gerade diese Möglichkeit einer sicheren und ständigen Kontrolle der Gewichtskonstanz der zu wägenden Apparate eine große Rolle.

Der Gang der Untersuchung war im wesentlichen der folgende: Wir brachten reinstes Silbernitrat zur Wägung, das in einer von RICHARDS und PARKER (21) angegebenen und als „bottling apparatus“ bezeichneten Quarzapparatur geschmolzen worden war. Dieses Nitrat wurde dann in der gleichen Apparatur durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu metallischem Silber reduziert und dieses gleichfalls gewogen. Zur Vermeidung von Versuchsfehlern, die durch Gasadsorption an den zu wägenden Substanzen bedingt werden konnten, wurden letztere, d. h. sowohl das Silber wie auch sein Nitrat, in einer Reihe von Analysen in Vakuumwägegläsern gewogen.

Reinigung der Reagenzien und des Ausgangsmaterials.

Wasser. Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde in üblicher Weise durch zweimalige Destillation mit alkalischem Permanganat bzw. Kaliumbisulfat gereinigt. Bei der letzten Destillation diente zur Kondensation ein Kühler aus reinem Zinn, der direkt in den eingeschnürten Hals des Destillationskolbens eingesetzt war.

Salpetersäure. Chemisch reine Salpetersäure pro analysi wurde im Jena-Rundkolben mit eingeschnürtem Hals mittels eines Quarzkühlers destilliert und nur etwa das dritte Drittel des Destillats, das vollkommen frei von Halogen war, verwendet.

Silbernitrat. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des reinen Silbernitrats dienten die von früheren Atomgewichtsbestimmungen herrührenden Silberhalogenidrückstände des Laboratoriums, die mit Hydrazin bei Wasserbadtemperatur reduziert wurden. Das gut gewaschene Metall wurde in Salpetersäure gelöst, mit destillierter Salzsäure als Chlorid gefällt und dieses dreimal hintereinander abwechselnd in Ammoniak gelöst und mit Salpetersäure wieder gefällt. Sowohl das verwendete Ammoniak wie auch die Salpetersäure waren durch Destillation gereinigt.

Das gereinigte Chlorsilber wurde mit Formaldehyd reduziert und das erhaltene Silberpulver mittels einer Schüttelmaschine so lange mit Ammoniak extrahiert, bis sich eine entnommene Probe vollkommen klar in Salpetersäure auflöste. Nachdem das Metallpulver ammoniakfrei gewaschen war, wurde es auf einem reinen Kalkblock mittels des Gebläses zu großen Reguli zusammengeschmolzen, diese geätzt und gewaschen.

Die weitere Reinigung des Silbers erfolgte auf elektrolytischem Wege unter Verwendung der großen Reguli als Anode und eines reinen Silberdrahtes als Kathode in einer sauren Silbernitratlösung, hergestellt durch Auflösen eines oder mehrerer der gereinigten Silberreguli in Salpetersäure. Bei strenger Einhaltung einer Badspannung von 1,39 Volt wurde das Silber an der Kathode in kristalliner Form abgeschieden, wobei darauf geachtet wurde, die Ausbildung zu großer Kristalle zu verhindern. Die gut gewaschenen Silberkristalle wurden in einem Platintopf in Salpetersäure gelöst und die erhaltene konzentrierte Nitratlösung unter Eiskühlung mit reiner destillierter Salpetersäure gefällt. Da es wesentlich war, das Nitrat vollkommen staubfrei zu erhalten, wurde die Nitratlösung vor der letzten Fällung durch einen Platingoochtiiegel filtriert.

Die Trennung des kristallisierten Nitrats von der Mutterlauge erfolgte durch Zentrifugieren in Platintrichtern. Die Fällung mittels Salpetersäure wurde dreimal ausgeführt, so daß das Salz im ganzen dreimal umkristallisiert worden war. Das gut zentrifugierte Salz wurde ohne weitere Trocknung in einem Exsiccator ohne Trocknungsmittel im Dunkeln aufbewahrt.

Wage und Gewichte.

Zur Ausführung der Wägungen wurde eine hochempfindliche Wage von KAISER und SIEVERS in Hamburg verwendet, die es gestattete, mit Hilfe des Mikroskops an einer am schwingenden Zeiger befestigten Skala noch 0,01 mg direkt in ganzen Graden abzulesen. Die Wage erwies sich als sehr konstant, so daß bei Wiederholung von Wägungen keine oder höchstens 0,02 mg erreichende Differenzen beobachtet wurden.

Die Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt, die in Material, Volumen, Form und Gewicht dem Originalgerät möglichst vollkommen entsprachen. Für alle Analysen, mit Ausnahme der letzten zwei, wurde ein Gewichtssatz aus Bergkristall und für diese beiden letzteren ein Präzisionsgewichtssatz von RUEPRECHT in Wien aus vergoldetem, gezogenem Messing verwendet. Beide Gewichtssätze waren nach RICHARDS geeicht.

Zur Ausgleichung elektrischer Ladungen befand sich im Wagenkasten ein Stück stark aktiven Uranerzes.

Die Wägungen wurden, soweit nicht evakuierte Wägegläser zur Anwendung kamen, für den luftleeren Raum korrigiert. Bei der Berechnung der Vakuumkorrektur nach der Formel: $D(1/d_s - 1/d_g)$, in welcher D die Luftdichte und d_s bzw. d_g die spez. Gewichte der Substanz und der Gewichte bedeuten, darf nicht eine mittlere Luftdichte eingesetzt werden, sondern die für jede einzelne Wägung aus Barometerstand, Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt bestimmte. In München schwankte während der Dauer der Untersuchung die Luftdichte zwischen 0,00110 und 0,00117. Wird nun Silber mit Quarzgewichten gewogen, so bewegt sich die Vakuumkorrektur für 1 g von 0,311—0,331 mg. Für Silbernitrat sind die Zahlen wegen seines kleineren spez. Gewichtes niedriger, nämlich 0,164—0,173 mg. In Extremfällen konnte die Differenz beim Silber für die durchschnittlich verwendete Menge von etwa 8 g Ag bis über 0,16 mg betragen. Deshalb wurde bei jeder Wägung Luftdruck, Temperatur

und Feuchtigkeitsgehalt bestimmt. Im Wagenkasten befand sich ein Thermometer, das die Temperatur bis auf $0,1^{\circ}$ abzulesen gestattete. Um die Beeinflussung der Wage durch die Körperwärme des Beobachters möglichst auszuschalten, wurde vor die Wage ein Pappschirm gestellt, der mit einer Öffnung für das Mikroskop versehen war. Geraume Zeit vor und ebenso während der Wägung blieben die Türen des Wägezimmers geschlossen, um Temperaturschwankungen tunlichst auszuschalten. Es gelang so, die Temperatur während der ganzen Dauer der Wägung bis auf $0,2^{\circ}$ konstant zu halten. Das Wägezimmer selbst ist fensterlos, nur mit elektrischer Deckenbeleuchtung versehen und wird nicht geheizt.

Die Wägegläser wurden vor der Wägung, nachdem sie zwei Stunden im Exsiccator neben der Wage gestanden hatten, zur Ausbildung der Wasserhaut eine halbe Stunde auf der Wagschale belassen und dann wurden in Abständen von je 5 Minuten so lange die Schwingungen abgelesen, bis drei derselben hintereinander auf einen Teilstrich der Skala — was also $0,01$ mg entspricht — konstant waren. War dieser Zustand erreicht, so wurden Temperatur, Feuchtigkeitsgehalt und Barometerstand an den entsprechenden Präzisionsinstrumenten abgelesen. Bei der Bestimmung des Barometerstandes wurde eine Korrektur für die Schwerkraft von $+0,2$ mm und eine Kapillarkorrektur von $+0,4$ mm angebracht.

Nachdem so die Luftdichte unter Berücksichtigung der Feuchtigkeit ermittelt worden war, wurde die Vakuumkorrektur nach der obigen Formel errechnet. Folgende spezifischen Gewichte kamen dabei zur Anwendung:

	spez. Gew.
Quarzegewichte	2,65
Messinggewichte	8,31
Silber	10,49
Silbernitrat	4,35

Die Apparatur.

Zum Schmelzen und zur Reduktion des Silbernitrats sollte der RICHARDS'sche „bottling apparatus“ Verwendung finden, der schon wiederholt beschrieben wurde. Es lag nahe, zur Aufnahme des Silbernitrats ein großes Quarzschiffchen zu benutzen, doch ergab sich dabei leider die Schwierigkeit, daß das geschmolzene Nitrat beim Erstarren infolge Kontraktion das Schiffchen sprengte. RICHARDS und FORBES (4) hatten schon, um ein Springen der

Quarzkolben, in welchen sie das Nitrat schmolzen, zu verhindern, die Vorsichtsmaßregel angewandt, während des Erstarrens das geschmolzene Salz durch langsames Schwenken des Kolbens gleich-

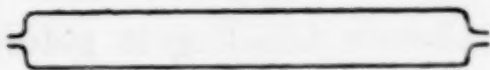


Fig. 1.

mäßig an den Kolbenwänden zu verteilen. Wir erreichten dasselbe Ziel, indem wir statt eines offenen Schiffchens ein beiderseits verengtes Quarzröhrchen (Fig. 1) von etwa 12 cm Länge und 14 mm

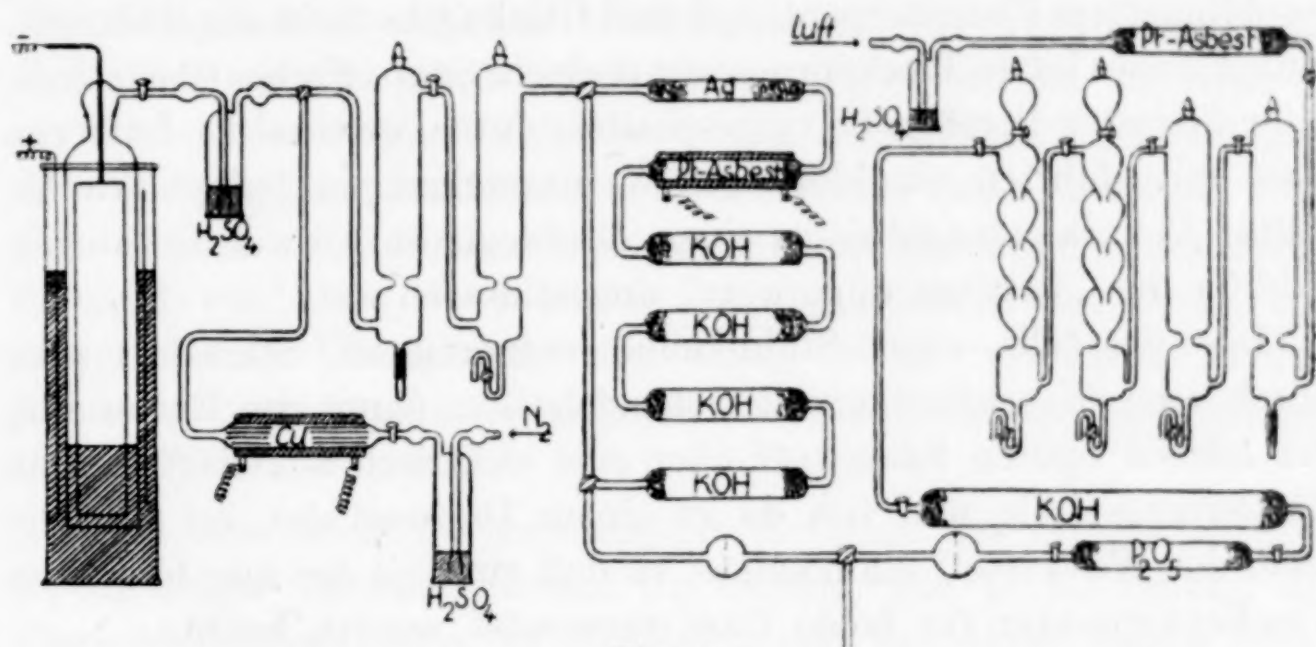


Fig. 2.

Durchmesser verwendeten und während des Abkühlens den ganzen „bottling apparatus“ mechanisch in Rotation versetzten, so daß sich die Schmelze gleichmäßig über die ganze Innenwand des

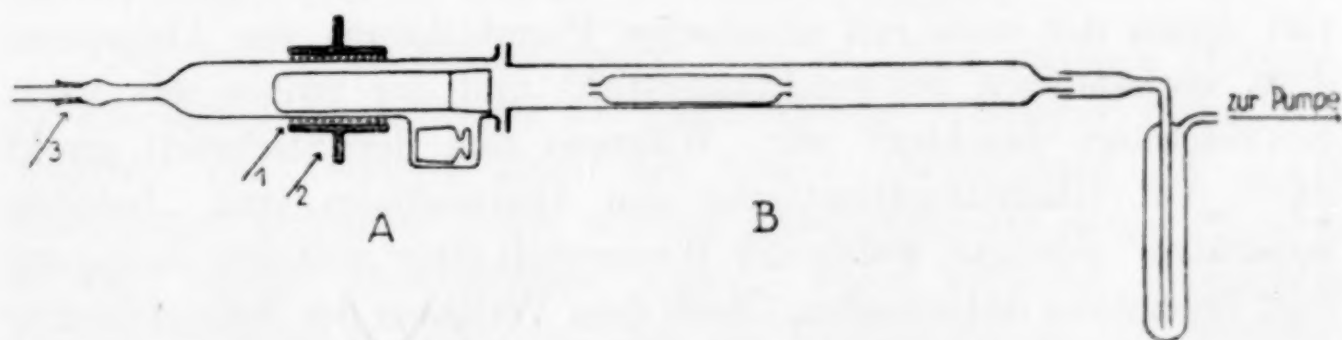


Fig. 3.

„Röhrenschiffchens“ verteilte, wodurch eine Zertrümmerung desselben zuverlässig verhindert wurde.

In der beifolgenden Zeichnung (Fig. 2) ist die für die Reinigung und Trocknung der verwendeten Gase: Luft, Stickstoff und Wasserstoff, dienende Apparatur wiedergegeben.

Die Luft wurde einem Stahlzylinder, in dem sie auf 100 Atm. komprimiert war, entnommen. Sie passierte zunächst eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, dann zur Verbrennung organischer Substanz ein auf Rotglut erhitztes, mit Platinasbest gefülltes Rohr, ferner vier mit kleinen Glaskugeln gefüllte Türme, von denen der erste mit alkalischer Permanganatlösung, der zweite mit 10%iger Silbernitratlösung und der dritte und vierte mit konz. Schwefelsäure beschickt war. Zur vollständigen Trocknung passierte der Luftstrom hierauf ein 1 m langes, mit gut geschmolzenem Ätzkali gefülltes Rohr und schließlich ein solches von 20 cm Länge, das mit im Sauerstoffstrom resublimiertem Phosphorpentoxyd und Glaskugeln dicht angefüllt war. Hinter dieses letzte Trockenrohr war noch ein SCHOTT'sches Glasfrittenfilter kleinster Porengröße eingeschaltet, durch welches die Luft von etwa mitgeführten staubförmigen Verunreinigungen befreit werden sollte. Von da gelangte sie zu einem Dreiweghahn, an welchen mittels Schliffs der „bottling apparatus“ angeschlossen war.

Der ebenfalls einer Stahlbombe entnommene Stickstoff ging durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure, dann zur Entfernung der letzten Spuren Sauerstoff über eine elektrisch auf 400° erhitzte Kupfernetzspirale und von da zu einem Dreiweghahn, an welchem auch der Wasserstoff einmündete, so daß ein Teil der nun folgenden Trockenapparatur für beide Gase verwendet werden konnte.

Der Wasserstoff wurde in einem großen zylindrischen Apparat durch Elektrolyse 20%iger Natronlauge mit Nickelelektroden hergestellt und gelangte von da durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure zu dem schon erwähnten Dreiweghahn, der in die Stickstoffleitung eingeschaltet war. Beide Gase passierten jetzt zwei Türme, von denen der erste mit alkalischer Plumbitlösung zur Absorption etwa vorhandenen Schwefelwasserstoffs und der zweite mit konz. Schwefelsäure beschickt war. Während nun der Stickstoff direkt durch ein Glasfrittenfilter und den Dreiweghahn zum „bottling apparatus“ gelangte, wurde der Wasserstoff einer weiteren Reinigung und Trocknung unterworfen. Nach dem Verlassen des Schwefelsäureturmes wurde er durch ein etwa 20 cm langes, mit Silberspänen gefülltes Rohr geleitet, passierte dann ein elektrisch auf 350° geheiztes Rohr mit Platinasbest, in welchem etwa vorhandener Sauerstoff entfernt werden sollte, und schließlich 4 Röhren von je 25 cm Länge, die mit vollständig entwässertem Ätzkali gefüllt waren. An diese schloß sich das Glasfrittenfilter an und endlich der zum Einfüllapparat führende Dreiweghahn.

Alle Teile dieser Apparatur waren direkt aneinander geschmolzen oder durch lange Schliffe verbunden, so daß Gummiverbindungen bis auf die zwei Anschlußstellen zwischen den Reduzierventilen der Stahlflaschen und der Glasleitung vollständig vermieden waren. Zum Dichten der Schliffe und Hähne diente eine Spur Vaseline.

Durch den Dreiweghahn konnte nach Belieben Luft, Stickstoff oder Wasserstoff in den Einfüllapparat eingeleitet werden. Dieser letztere besteht bekanntlich aus zwei Teilen, einem mit Ausbauchung versehenen Glasteil, der zur Aufnahme des Wägeglasses und seines Stopfens dient, und einem etwa 40 cm langen, einseitig verengten Glasrohr, dem eigentlichen Reaktionsraum des Apparates. Beide Teile sind durch präzis schließenden Flanschschliff miteinander verbunden, der durch Stahlfedern zusammengehalten wird. Um nun den Einfüllapparat rotieren lassen zu können, wurde über den Glasteil mit Hilfe eines Gummiringes ein auf eine Messinghülse montiertes Zahnrad von etwa 8 cm Durchmesser geschoben, das durch eine entsprechende Übersetzung mit einem Motor verbunden wurde, der den ganzen Apparat in langsame Rotation, etwa 10 Umdrehungen in der Minute, versetzte.

Um eine möglichst reibungslose Rotation des im ganzen etwa 70 cm langen Einfüllapparates zu erzielen, war es notwendig, den Flanschschliff sorgfältig zu zentrieren und ihn durch starke Stahlfedern in der gewünschten Lage festzuhalten. Ein Herumrollen des Wäglasstopfens in der seitlichen Ausbauchung sowie des Wägeglasses selbst verhinderten wir dadurch, daß wir den Stopfen auf eine kurze, aber weite Stahldrahtspirale legten, welche ihn gegen das Wäglas drückte und so unbeweglich fixierte.

Der rotierende Einfüllapparat war mit dem stabilen Trockensystem durch einen Schliff mit nachfolgender Glasfeder verbunden, während das verengte Ende des langen Quarzrohres auf einem Gabelstativ aufruhte, durch welches gleichzeitig der ganze Apparat in den Schliff hineingepreßt wurde. Diese einfache Anordnung funktionierte so tadellos, daß nie ein Undichtwerden des Schliffes zu beobachten war.

Das zur Aufnahme des Silbernitrats dienende Röhrenschiffchen wurde vor jeder Analyse im Luftstrom bei 800° ausgeglüht und im Einfüllapparat in sein mit trockener Luft gefülltes Wäglas eingeführt. Auch das zugehörige Gegengewicht wurde in gleicher Weise mit trockener Luft gefüllt.

Schmelzen des Silbernitrats.

Zur Einfüllung des Silbernitrats in das Röhrenschiffchen wurde dieses an dem einen verengten Ende mit einem eingeschliffenen Stopfen verschlossen, dann in einem kleinen Standzylinder (Fig. 4) senkrecht aufgestellt und mittels eines kleinen Trichters und entsprechenden

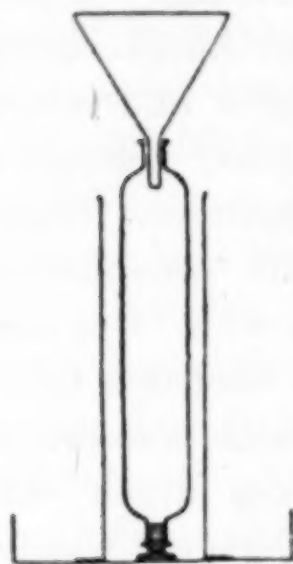


Fig. 4.

Glasstäbchens mit dem Nitrat vollständig angefüllt. Das Salz wurde so festgestampft, daß auch in waagrechter Lage nichts herausfallen konnte. Da wir in erster Linie darauf bedacht sein mußten, das Silbernitrat gegen Staub zu schützen, wurden während der Manipulationen mit dem Salz die Türen des Arbeitszimmers geschlossen gehalten, jeder Luftzug vermieden und das Einfüllen selbst im Innern eines großen staubfreien Glaskastens vorgenommen, der genügend geräumig war, um ein bequemes Arbeiten zu gestatten.

Das gefüllte Quarzschiffchen sowie sein Wäageglas nebst Stopfen wurden in den Einfüllapparat eingeführt und in diesen nach Herstellung der Flanschverbindung ein trockener Luftstrom eingeleitet. Die Trocknung des Salzes, dem noch Spuren von Salpetersäure anhafteten, wurde zunächst bei 120° vorgenommen und diese Temperatur so lange konstant erhalten, als noch Wasser und Säure abdestillierten. Zur Heizung diente ein geeichter elektrischer Röhrenofen, der aus Quarzrohr, Nichromband und Asbestpappe hergestellt war. Sobald sich im kalten Teil des Reaktionsrohres kein Kondensat mehr bildete, wurde die Temperatur allmählich bis auf 200° gesteigert und während einer halben Stunde konstant gehalten. Dann erhöhten wir sie bis zum Schmelzpunkt des Nitrats, d. h. bis 210° , und versetzten gleichzeitig den Apparat in Rotation. Das Salz wurde zunächst eine halbe Stunde lang unter ständigem Rotieren im Schmelzfluß erhalten, so daß sich die Oberfläche der Schmelze ständig erneuerte und noch vorhandene Spuren Wasser leicht verdampfen konnten.

Zur Prüfung der Frage, ob es zur Erreichung der Gewichtskonstanz genüge, das Salz eine halbe Stunde geschmolzen zu halten, oder ob bei Verlängerung der Schmelzdauer ein weiterer Gewichtsverlust eintrete, wurden zwei Proben wiederholt geschmolzen und zwischendurch immer gewogen.

Schmelzdauer		g AgNO ₃	
	30 Min.	11,42692	10,07648
weitere	45 „	11,42691	—
„	45 „	11,42691	—
„	105 „	—	10,07649

Diese Versuche beweisen eindeutig, daß durch eine Verlängerung der Schmelzdauer über eine halbe Stunde hinaus keine Gewichtsänderung bewirkt wird, somit nach der ersten halben Stunde bereits Gewichtskonstanz erreicht ist. Dies bietet auch eine Gewähr für die vollständige Entwässerung des Salzes, da doch anzunehmen ist, daß etwa nach dem ersten Schmelzen noch zurückgehaltene Spuren Wasser während der bis auf fast zwei weitere Stunden verlängerten Schmelzdauer, zumal das geschmolzene Salz durch die Rotation ständig seine Oberfläche erneuerte, abgegeben werden müßten.

Das so geschmolzene Silbernitrat war stets vollkommen glasklar, durchsichtig und farblos ohne geringste Zeichen einer Mißfärbung, die, wie schon RICHARDS und FORBES hervorheben, eine sehr empfindliche Probe auf Verunreinigungen darstellt.

Nachdem das geschmolzene Nitrat vollkommen abgekühlt war, wurde das Röhrenschiffchen im trockenen Luftstrom in sein Wägegglas geschoben, dieses verschlossen und in den Exsiccator gebracht, in welchem es vor der Wägung mindestens zwei Stunden neben der Wage stehen blieb.

Reduktion des Silbernitrats.

In einer Reihe von mühsamen und zeitraubenden Vorversuchen wurden die besten Arbeitsbedingungen für die Durchführung der Reduktion des Silbernitrats ermittelt.

Bei den ersten Versuchen begannen wir die Reduktion bei möglichst niedriger Temperatur, d. h. wenig oberhalb des Schmelzpunktes und gingen mit der Temperatur langsam höher, sie jedesmal steigernd, sobald die Entwicklung nitroser Gase aufhörte, bis wir lebhaftes Rotglut erreichten, bei welcher keine Spur einer weiteren Zersetzung zu beobachten war. Wir versuchten bei dieser Temperatur Gewichtskonstanz zu erreichen, doch zeigte es sich, daß dies unter diesen Arbeitsbedingungen selbst bei 660° nicht möglich ist, wie die folgende Zusammenstellung ersehen läßt:

Erhitzungsdauer		Temp.	g Silber
	2½ Stunden	660°	9,60474
weitere	2½ „	660°	9,60468
„	6 „	600°	9,60459
„	4 „	600°	9,60449
„	7 „	600°	9,60439
„	7½ „	800°	9,60422

Diese Beobachtungen legten den Verdacht nahe, daß bei lebhafter Rotglut bereits eine meßbare Verdampfung des Silbers stattfindet. Um darüber Klarheit zu schaffen, erhitzen wir eine gewogene Menge regulinischen Silbers in derselben Apparatur unter den gleichen Versuchsbedingungen und zwar mit dem folgenden Ergebnis:

I.				II.			
$\frac{1}{2}$ St.	300° i. Luft	6,00522 g Ag		6 St.	300° i. Luft	6,08481 g Ag	
6 „	500° i. H ₂	6,00520 „ „		6 „	660° i. H ₂	6,08483 „ „	
10 „	660° „	6,00520 „ „		10 „	800° „	6,08481 „ „	
$5\frac{1}{2}$ „	800° „	6,00525 „ „					

Obwohl diese Versuche zeigen, daß Silber in Form kleiner Reguli selbst bei 10stündigem Erhitzen auf 800° keinen Gewichtsverlust erleidet, stellten wir noch einen Versuch mit fein verteiltem, durch Reduktion von Silbernitrat mit Ammonformiat erhaltenem Silberpulver an, das seiner Oberflächenbeschaffenheit nach dem bei unseren Reduktionsversuchen erhaltenem Metall mehr ähnelte. Das gut gewaschene Metallpulver wurde zunächst getrocknet und dann gleich auf 800° erhitzt.

	6 St.	800° i. H ₂	4,39652
weitere	$6\frac{1}{2}$ „	„ „	4,39645
„	6 „	„ „	4,39645

Nach diesen Versuchen stand es fest, daß das Silber während der Reduktion ohne Gefahr eines Verlustes durch Verdampfung bis auf 800° erhitzt werden darf.

Die weitere Untersuchung zeigte, daß die bei der Reduktion des Silbernitrats während des Erhitzens auf 800° festgestellten Gewichtsabnahmen durch unzersetztes Nitrat verursacht werden, das von dem Metall eingeschlossen worden war und deshalb nur sehr langsam reduziert werden konnte. Die langsame Reduktion des Nitrats bei einer wenig oberhalb seines Schmelzpunktes liegenden Temperatur zeitigte überhaupt den Übelstand, daß häufig beträchtliche Mengen von geschmolzenem Salz von einer Metallhaut umhüllt und so der Reduktion entzogen wurden. Steigerten wir nun nach dem Aufhören der Entwicklung nitroser Gase die Temperatur, so sprengte das eingeschlossene Nitrat die Metallhülle und wurde häufig in das äußere Quarzrohr verspritzt.

Höhere Anfangstemperatur und damit rasch einsetzende lebhaftere Reduktion beseitigten mit einem Schlage diesen Übelstand.

Die folgende Arbeitsweise erwies sich als sehr geeignet zur Erzielung zuverlässiger Resultate.

Das gewogene Silbernitrat wurde im Stickstoffstrom geschmolzen und die Temperatur rasch auf 300° gesteigert. War dies erreicht, so wurde der Stickstoffstrom abgestellt, der Apparat in Rotation versetzt und gleichzeitig Wasserstoff eingeleitet. Die Reduktion setzte sofort lebhaft ein, die Oberfläche des geschmolzenen Nitrats trübte sich, doch wurde durch die Rotation die Ausbildung einer dicken Metallhaut verhindert, vielmehr eine gute Durchmischung von Metall und Schmelze bewirkt, so daß stets neue Oberflächen der Einwirkung des Wasserstoffs dargeboten wurden. Auf diese Weise konnte ein Einschließen von Nitrat durch das abgeschiedene Metall vollständig verhindert werden.

Bei 300° wurde fast alles Nitrat rasch reduziert und das Silber legte sich als glänzender Metallspiegel an die Wand des Röhrenschiffchens an. Die gebildete Salpetersäure kondensierte sich im kalten Teil des äußeren Quarzrohres und wurde von da mittels eines Bunsenbrenners vertrieben. Sie verdampfte dabei stets vollkommen rückstandslos, ein Beweis dafür, daß weder Nitrat noch Silber von den Säuredämpfen mitgerissen wurde. Trotzdem wurde nach jeder Analyse das äußere Quarzrohr mit warmer konz. Salpetersäure ausgespült und diese Lösung im Nephelometer auf Silber untersucht, jedoch stets mit vollkommen negativem Resultat.

Nach 2 bis 4 Stunden — die Zeit wechselte mit der Menge des Nitrats — war die Reduktion beendet. Nachdem die Entwicklung von Salpetersäure und nitroser Gase vollkommen aufgehört hatte, ließen wir die Temperatur innerhalb einer Stunde bis 800° steigen und hielten sie dann 3 bis 4 Stunden konstant. Nach dem Abkühlen wurde der Wasserstoff durch trockene Luft verdrängt und das Röhrenschiffchen mit dem Metall in sein Wägegias eingeschlossen, womit der Versuch bis auf die letzte Wägung beendet war.

Es zeigte sich, daß im Falle richtig durchgeführter Reduktion das Silber bei einem nochmaligen 3- bis 4stündigen Erhitzen auf 800° niemals sein Gewicht änderte, ein Beweis dafür, daß die Reaktion unter den angegebenen Bedingungen quantitativ zu Ende geführt werden konnte. So wurde im Laufe der Analyse 6 das erhaltene Silber zu wiederholten Malen auf 800° erhitzt und zwischen- durch immer gewogen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	4 $\frac{1}{2}$ St. bei 800° in H ₂	7,60831 g Ag
weitere	3 " " " " "	7,60829 " "
"	3 " " " " "	7,60827 " "
"	6 $\frac{1}{2}$ " " " " "	7,60828 " "

In der beschriebenen Weise wurden 10 Analysen ausgeführt, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Verhältnis von AgNO₃: Ag in Luft gewogen und für Vakuum korrigiert.

Nr.	AgNO ₃	Ag	AgNO ₃ : Ag	Atomgew. f. Ag N = 14008
1	10,33791	6,56464	1,57479	107,880
2	12,33106	7,83023	1,57480	107,877
3	10,07649	6,39864	1,57479	107,880
4	10,73593	6,81733	1,57480	107,877
5	12,97718	8,24067	1,57477	107,883
6	11,98142	7,60828	1,57479	107,880
7	11,32714	7,19276	1,57480	107,878
8	9,71370	6,16829	1,57478	107,881
9	12,46620	7,91609	1,57479	107,879
10	11,95961	7,59441	1,57479	107,879
	113,90664	72,33134	1,57479	107,879 \pm 0,0014

Für das Atomgewicht des Silbers ergibt sich aus diesen 10 Analysen, wenn N = 14,008 angenommen wird, der Mittelwert Ag = 107,879 mit einer mittleren Abweichung im Mittel von \pm 0,0014 und einer maximalen Abweichung der Einzelresultate von 0,6/10000.

Es gaben insgesamt 113,90664 g AgNO₃ bei der Reduktion 72,33134 g Ag, woraus sich das Verhältnis AgNO₃: Ag zu 1,57479 und das Atomgewicht zu Ag = 107,879 berechnet.

Reinheit der gewogenen Substanzen.

Als gefährlichste, weil am schwersten nachzuweisende Verunreinigung des Silbernitrats kam zunächst Wasser in Betracht. RICHARDS und FORBES (4) hatten, wie schon in der Einleitung erwähnt, bei ihrer Silbernitratsynthese viel Zeit und Mühe auf die Bestimmung der in ihrem geschmolzenen Nitrat zurückgehaltenen Spuren Wasser verwendet. Sie hatten unter ungünstigen Bedingungen zu arbeiten, da es bei ihren Versuchen darauf ankam, Salzkrusten zu entwässern, die leicht schwer verdampfende Mutterlauge einschließen können. Bei der vorliegenden Untersuchung lagen die Verhältnisse insofern günstiger, als wir ein loses, feinkörniges Kristallpulver zu trocknen hatten, bei welchem die Gefahr von Mutterlaugeneinschlüssen auf ein Minimum reduziert war. Die Temperatur wurde während des Trocknens auch so lange knapp

unterhalb des Schmelzpunktes gehalten, als sich im äußeren Quarzrohr noch Spuren eines Kondensats zeigten, so daß erst das praktisch vollkommen entwässerte Salz zum Schmelzen gebracht wurde. Dazu kam noch der Vorteil, daß infolge der Rotation während des Schmelzprozesses stets neue Oberflächen des geschmolzenen Salzes mit dem trockenen Luftstrom in Berührung kamen.

Von einer besonderen Prüfung unseres geschmolzenen Silbernitrats auf einen etwaigen Wassergehalt glaubten wir absehen zu können, da hierzu nur die von RICHARDS und FORBES angewandte Methode zur Verfügung stand, die, wie aus der oben gegebenen Beschreibung derselben hervorgeht, wohl kaum genügend zuverlässige Resultate verbürgt. Da wir außerdem das Nitrat stets bis zur Gewichtskonstanz erhitzten und auch bei extrem langer Schmelzdauer keine Gewichtsabnahme konstatieren konnten, halten wir uns für berechtigt, anzunehmen, daß unser im geschmolzenen Zustand zur Wägung gebrachtes Silbernitrat keine wägbaren Mengen von Wasser enthalten konnte.

Außer Wasser kamen als Verunreinigungen des Nitrats noch Ammoniumsalze und salpetrige Säure in Betracht. Obwohl das beim Auflösen des Silbers in Salpetersäure etwa entstandene Ammoniumnitrat durch die mehrmalige Kristallisation entfernt worden war, konnte aus der Laboratoriumsluft Ammoniak in das reine Silbernitrat gelangt sein und andererseits bestand die Möglichkeit, daß durch partielle Zersetzung des Nitrats während des Schmelzens oder infolge Reduktion durch organische Substanz Nitrit gebildet wurde. Es wurde deshalb das geschmolzene Nitrat in der folgenden Weise auf Ammoniak und Nitrat geprüft.

Eine gewogene Menge des geschmolzenen Nitrats (etwa 6 g) wurde in reinstem Wasser gelöst und in einem Meßkolben auf 100 cm³ verdünnt. Eine Probe dieser Lösung wurde mit NESSLERS Reagens auf Ammoniak geprüft und mit Standardlösungen von bekanntem Ammoniakgehalt verglichen. Es zeigte sich, daß eine Menge von 10 g Nitrat erheblich weniger als 0,01 mg NH_4NO_3 enthielt, also praktisch ammoniakfrei war.

Die Bestimmung des Nitrits erfolgte colorimetrisch mit Hilfe des GRIESS'schen Reagens. Eine Vergleichslösung, die 0,01 mg Natriumnitrit enthielt, gab mit dem Reagens eine deutliche Rötung, während eine Lösung, die im gleichen Volumen 3 g des geschmolzenen Silbernitrats enthielt, kaum sichtbar gefärbt wurde. Der Gewichtsverlust des Silbernitrats beim Schmelzen, bedingt durch Nitrit-

bildung, würde demnach bei 10 g des Salzes erheblich weniger als 0,007 mg betragen, eine Größe, die zu vernachlässigen ist.

Wir glauben auf Grund dieser Prüfungen und Überlegungen zu der Annahme berechtigt zu sein, daß wir ein wasserfreies und reines Silbernitrat zur Wägung brachten.

Es bestand noch die Möglichkeit, daß wägbare Mengen Luft an den zu wägenden Substanzen adsorbiert wurden, wodurch ein zu hohes Gewicht derselben vorgetäuscht würde. Beim Silbernitrat, das geschmolzen also mit kleiner Oberfläche zur Wägung kam, war diese Gefahr nur sehr gering, größer jedoch beim Silber, das nicht geschmolzen werden konnte und infolge seiner porösen Beschaffenheit und damit großer Oberflächenausbildung reichlich Gelegenheit zur Gasadsorption bieten konnte. Auch erschien es möglich, daß das durch Reduktion des Nitrats erhaltene Silber ein etwas anderes spez. Gewicht besitzt als das regulinische Metall und deshalb bei der Umrechnung der Silbergewichte für den luftleeren Raum eine falsche Vakuumkorrektur angewandt werde. Diese durchaus möglichen Versuchsfehler mußten sich durch eine Wägung der beiden Substanzen in vollkommen evakuierten Wägegläsern leicht vermeiden lassen. Wir benutzten hierzu die Methode, die zu gleicher Zeit im Münchner Atomgewichtslaboratorium zur Wägung pulveriger Substanzen im Vakuum ausgearbeitet worden war. Die nähere Beschreibung der benötigten Apparatur, der Wägegläser und der zu befolgenden Arbeitsweise findet sich in der nachstehenden diesbezüglichen Mitteilung von ZINTL und GOUBEAU, weshalb es hier genügen mag, den Gang einer solchen Vakuumanalyse zu skizzieren. Beide Substanzen, sowohl das Nitrat wie auch das Metall, wurden dabei jedesmal in luftgefüllten wie auch in evakuierten Wägegläsern gewogen.

Gang einer Vakuumanalyse.

Das zur Aufnahme des Silbernitrats dienende Quarzröhrenschiffchen wurde zunächst in dem vollkommen luftleeren Vakuumwägeglast gegen ein gleiches Gegengewicht austariert, dann das Röhrenschiffchen durch einen gleich schweren Glaskörper ersetzt, das Wägeglast nochmals evakuiert und wiederum gegen das gleiche Gegengewicht tariert. Nunmehr wurde das Röhrenschiffchen in seinem gewöhnlichen, mit trockener Luft gefüllten Wägeglast gewogen, dann mit Silbernitrat gefüllt, dieses in üblicher Weise geschmolzen und gewogen. Damit war das Gewicht des geschmolzenen Nitrats in Luft festgestellt.

Hierauf folgte sofort die Wägung des geschmolzenen Salzes im Vakuum: Das Röhrenschiffchen mit dem Nitrat wurde in das Vakuumwägegglas gebracht und dieses in der Vakuumapparatur 3 Stunden lang evakuiert. Es war zu erwarten, daß dadurch alle etwa adsorbierte Luft abgepumpt wurde. Durch Versuche war festgestellt worden, daß es hierbei vollkommen gleichgültig ist, ob das Nitrat während des Evakuierens auf 150° erhitzt oder bei gewöhnlicher Temperatur gehalten wird.

Das im Vakuum verschlossene Wägegglas mit dem Nitrat wurde jetzt gegen sein Gegengewicht mit geeichten Quarzgewichten austariert, dann das Silbernitratröhrchen durch den Glaskörper ersetzt, das Wägegglas wiederum in gleicher Weise evakuiert und sein Gewicht durch Vergleich mit dem Gegengewicht kontrolliert. Nachdem man sich durch Wiederholung dieser Operationen von der Gewichtskonstanz des Silbernitrats, das also je zweimal in Luft und im Vakuum gewogen wurde, überzeugt hatte, wurde die Reduktion des Salze in dem rotierenden Einfüllapparat vorgenommen. Das erhaltene Silber wurde nun in gleicher Weise wie das Nitrat in Luft und im Vakuum gewogen. Der Übersicht wegen geben wir im folgenden einen Auszug aus dem Wägungsprotokoll einer derartigen Vakuumanalyse wieder.

Glaskörper	0,00072		
Schiffchen in Luft	0,00186		
Schiffchen im Vakuum	0,00203		
Glaskörper	0,00068		
Silbernitrat in Luft	12,48235		
	Vakuumkorr.	+ 156	12,48205
Silbernitrat im Vakuum	12,48584		
	Auftrieb der Gewichte	— 170	
	Gegengewicht	— 201	12,48213 (I. Wägung)
Glaskörper	0,00067		
Silbernitrat im Vakuum	12,48579		
	Auftrieb der Gewichte	— 168	
	Gegengewicht	— 201	12,48210 (II. Wägung)
Glaskörper	0,00069		
Silber in Luft	7,92827		
	Vakuumkorr.	— 22	7,92619 (I. Wägung)
Glaskörper	0,00069		
Silber im Vakuum	7,92932		
	Auftrieb der Gewichte	— 106	
	Gegengewicht	— 202	7,92624
Glaskörper	0,00069		
Silber in Luft	7,92829		
	Vakuumkorr.	— 22	7,92621 (II. Wägung)

Die Zahlen der ersten Reihe geben die Gewichte, in welche schon alle Korrekturen für die Gewichtsstücke, Schwingungen und Volumdifferenz der Wägegläser eingerechnet sind. Natürlich bedeuten die Gewichtszahlen nicht die Absolutgewichte, sondern nur die Gewichts-differenzen gegenüber dem Gegengewicht. In der zweiten Reihe sind die endgültigen Gewichte für Silbernitrat und Silber angegeben, die für die Berechnung der Analysen verwendet wurden.

Daraus ergeben sich die folgenden für die Atomgewichtsbestimmung verwendeten Gewichtswerte:

	AgNO ₃	Ag	AgNO ₃ :Ag
in Luft	12,48205	7,92620	1,57478
im Vakuum	12,48212	7,92624	1,57478

Die durch Wägung im Vakuum bestimmten Gewichte sind hier etwas höher als die durch Wägung in Luft ermittelten und für den luftleeren Raum mit Hilfe der Vakuumkorrektur umgerechneten Gewichte. Der Wert des Verhältnisses AgNO₃/Ag bleibt in beiden Fällen der gleiche.

Wie das oben wiedergegebene Wägungsprotokoll zeigt, erweisen die Kontrollwägungen mittels des Glaskörpers eine vollkommen befriedigende Gewichtskonstanz des Wägeglases auch bei wiederholter Öffnung und Evakuierung desselben.

Die vier in der beschriebenen Weise ausgeführten Analysen gaben für die in Luft bestimmten und für das Vakuum korrigierten Gewichte die folgenden Resultate.

Verhältnis AgNO₃:Ag; in Luft gewogen und für das Vakuum korrigiert.

Nr.	AgNO ₃	Ag	AgNO ₃ :Ag	At.-Gew. von Ag
11	11,38824	7,23156	1,57480	107,878
12	17,18614	10,91325	1,57480	107,878
13	12,48205	7,92620	1,57478	107,881
14	13,96264	8,86633	1,57479	107,879
	55,01907	34,93734	1,57479	107,879 ± 0,001

Die Analysen ergeben als Mittelwert für das Atomgewicht des Silbers Ag = 107,879 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0,001 und einer maximalen Abweichung der Einzelresultate von nur 0,3/10 000.

Insgesamt gaben 55,01907 g AgNO₃ bei der Reduktion 34,93734 g Ag, woraus sich das Verhältnis AgNO₃:Ag zu 1,57479 berechnet und das Atomgewicht des Silbers zu Ag = 107,879.

Bei Ausführung der Wägungen im Vakuum gaben dieselben Analysen folgende Resultate.

Verhältnis $\text{AgNO}_3:\text{Ag}$; im Vakuum gewogen.

Nr.	AgNO_3	Ag	$\text{AgNO}_3:\text{Ag}$	At.-Gew. von Ag
11 a	11,38833	7,23158	1,57481	107,877
12 a	17,18609	10,91327	1,57479	107,880
13 a	12,48212	7,92624	1,57478	107,880
14 a	13,96267	8,86635	1,57479	107,879
	55,01921	34,93744	1,57479	$107,879 \pm 0,001$

Diese vier Bestimmungen ergeben für das Atomgewicht des Silbers den Mittelwert $\text{Ag} = 107,879$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,001$ und einer maximalen Abweichung der Einzelresultate von $0,3/10\,000$.

Aus 55,01921 g AgNO_3 wurden bei der Reduktion 34,93744 g Ag erhalten, woraus sich das Verhältnis $\text{AgNO}_3:\text{Ag}=1,57479$ und das Atomgewicht $\text{Ag} = 107,879$ berechnet.

Die Wägungen des Silbers und des Nitrats im Vakuum geben fast durchwegs Werte, die um einige Hundertstelmilligramm höher sind als jene, die durch Wägung in Luft bestimmt und für den luft-leeren Raum korrigiert worden sind. Diese Gewichtszunahmen sind wohl so zu erklären, daß die berechneten Vakuumkorrekturen infolge kleiner Abweichungen in den spezifischen Gewichten der gewogenen Substanzen nicht vollkommen stimmen.

Die Werte für das gesuchte Verhältnis $\text{AgNO}_3:\text{Ag}$, wie sie sich aus den Wägungen in Luft und im Vakuum ergeben, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Verhältnis $\text{AgNO}_3:\text{Ag}$.

Nr.	in Luft	im Vakuum
11	1,57480	1,57481
12	1,57480	1,57479
13	1,57478	1,57478
14	1,57479	1,57479
Mittel:	$1,57479_2$	$1,57479_2$

Diese Übereinstimmung der „Luft“- und „Vakuum“-Werte läßt wohl den Schluß zu, daß hier keine merkliche Adsorption von Luft an der Oberfläche der gewogenen Substanzen, Silber und

Silbernitrat, stattfindet und somit eine unter gewöhnlichen Bedingungen ausgeführte Wägung in Luft keine Fehler durch Gasadsorption entstehen läßt.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode zur quantitativen Analyse des Silbernitrats durch Reduktion des geschmolzenen Salzes mittels Wasserstoff ausgearbeitet. Zur Vermeidung von Versuchsfehlern, die durch Adsorption von Luft sowohl am Nitrat wie besonders an dem reduzierten Silber verursacht werden könnten, wurden die beiden Substanzen bei vier Analysen in vollkommen evakuierten Wägegläsern gewogen.

Insgesamt gaben in 14 Analysen 168,92571 g AgNO_3 bei der Reduktion mit Wasserstoff 107,26868 g Ag. Daraus berechnet sich das Verhältnis $\text{AgNO}_3 : \text{Ag} = 1,57479$ und das Atomgewicht des Silbers $\text{Ag} = 107,879$ unter der Voraussetzung $N = 14,008$.

Der gefundene Atomgewichtswert stimmt vollkommen überein mit dem von RICHARDS und FORBES (4) durch die Synthese des Silbernitrats ermittelten und desgleichen mit dem Ergebnis der Untersuchung von ZINTL und MEUWSEN (11), welche das Verhältnis $\text{NaNO}_3 : \text{NaCl}$ bestimmten und daraus unabhängig von den Atomgewichten des Natriums und Chlors für $N = 14,008$ das Atomgewicht des Silbers zu $\text{Ag} = 107,880$ berechneten. Alle diese nach modernen Methoden ausgeführten Bestimmungen führen übereinstimmend zu dem Werte $\text{Ag} = 107,88$, der wiederum, wie MOLES (22) gezeigt hat, allein verträglich ist mit den unabhängig vom Silber nach physikalisch-chemischen Methoden bestimmten Atomgewichten von Chlor und Brom.

Der von RICHARDS (17) bevorzugte niedrigere Wert $\text{Ag} = 107,872$ würde auf Grund des ermittelten Verhältnisses $\text{AgNO}_3 : \text{Ag} = 1,57479$ für Stickstoff den abnorm niedrigen Wert 14,004 ergeben, der im Widerspruche steht mit den besten bisherigen Bestimmungen dieser Konstante und ganz unwahrscheinlich ist. In jüngster Zeit hat BAXTER (23) in Gemeinschaft mit STARKWEATHER eine Neubestimmung der Dichte des Stickstoffs ausgeführt, die für das Atomgewicht desselben den Wert $N = 14,007$ ergibt. Sollte die sicher zu erwartende Kritik und Nachprüfung dieser wichtigen Untersuchung zu Gunsten des gefundenen Atomgewichtes sprechen, so wären unsere Analysen mit demselben umzurechnen. Dieselben würden für $N = 14,007$ das Atomgewicht des Silbers zu $\text{Ag} = 107,878$ ergeben.

Da aber derzeit trotz des BAXTER'schen Befundes der Stickstoffwert $N = 14,008$ als der bestbegründete erscheint, glauben wir berechtigt zu sein, den von uns ermittelten Wert

$$Ag = 107,879$$

als das wahrscheinlichste Atomgewicht des Silbers, bezogen auf $O = 16,000$ betrachten zu dürfen.

Literatur.

1. I. HÖNIGSCHMID und ZINTL, *Ann.* **433** (1923), 201. II. ZINTL und MEUWSEN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **136** (1924), 223.
2. GUYE, *Journ. chim. phys.* **10** (1912), 145.
3. STÄHLER und MEYER, *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 378.
4. RICHARDS und FORBES, *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 34.
5. RICHARDS und WILLARD, *Z. anorg. Chem.* **66** (1910), 229.
6. BAXTER und TILLEY, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 201.
7. RICHARDS und STÄHLER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 623.
8. SCHEUER, *Arch. sc. phys.* (4) **36** (1913), 381.
9. RICHARDS, KÖTHNER und TIEDE, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 6.
10. RICHARDS und WELLS, *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 119.
11. ZINTL und MEUWSEN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **136** (1924), 223.
12. GUYE, *Journ. chem. phys.* **15** (1917), 549.
13. RICHARDS und JONES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 825.
14. BURT und USHER, *Proc. roy. soc.* **85** A. (1911), 82.
15. RICHARDS, *Z. anorg. Chem.* **6** (1894), 89.
16. BAKER und ADLAM, *Journ. chem. soc.* **99** (1911), 502.
17. RICHARDS, *Chem. Rev. I.* (1925), 17.
18. RILEY und BAKER, *Journ. chem. soc.* **128** (1926), 2510.
19. BRAUNER, *Nature* **119** (1927), 348.
20. RILEY und BAKER, *Nature* **119** (1927), 348.
21. RICHARDS und PARKER, *Z. anorg. Chem.* **13** (1896), 81.
22. MOLES, *Z. phys. Chem.* **115** (1925), 83.
23. BAXTER und STARKWEATHER, *Proc. Nat. acad. of sc.* **12** (1926), 703.

24. Nachtrag während der Korrektur: Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien in der *Nature* vom 14. Mai 1927 eine neue Mitteilung von BAKER und RILEY, in welcher die beiden Autoren nochmals auf BRAUNERS Kritik der von ihnen ausgeführten Bestimmung des Atomgewichtes des Silbers zurückkommen und durch spezielle Versuche nachzuweisen versuchen, daß unter den von ihnen beim Schmelzen des Silbers befolgten Versuchsbedingungen keine Verluste durch Verdampfung des Metalls eintreten konnten.

Wenn uns auch die von den beiden Autoren schon früher festgestellte Tatsache der Gewichtskonstanz des Silbers bei wiederholtem Schmelzen für die von ihnen behauptete Unhaltbarkeit des BRAUNER'schen Einwandes beweisender erscheint als die neuen Versuche, so möchten wir doch dieser ganzen Frage keine so große Bedeutung beimessen, wie dem im folgenden besprochenen Einwand, da die Verluste durch Verdampfung, wenn überhaupt vorhanden, nur

sehr gering sein können. Viel schwerer wiegend erscheint uns ihre Angabe, daß das bei der Zersetzung des Oxyds erhaltene „gesinterte“ Silber beim Schmelzen den enormen Gewichtsverlust von 2—3 mg erleidet. Dieser Verlust kann, wenn man von der Verdampfung absehen will, nur durch die Abgabe adsorbierter und okkludierter resp. im Metall gelöster Gase bedingt sein. In diesem Falle muß man sich fragen, in welchem Maße das Gewicht des Silberoxyds, das in pulveriger, zur Gasadsorption sehr geeigneter Form zur Wägung kam, durch die gleichen Erscheinungen beeinflußt wird. Wenn das Gewicht des Silberoxyds durch adsorbierte Luft erhöht wird, dann muß das Atomgewicht des Silbers zu niedrig gefunden werden, wie es tatsächlich der Fall war. Schon eine Gewichtsmenge von 0,2 mg am Silberoxyd adsorbierter Luft, d. h. der zehnte Teil des beim Schmelzen des pulverigen Silbers festgestellten Gewichtsverlustes, der sicherlich in der Hauptsache durch Gasabgabe bedingt ist, würde ja genügen, um eine Erniedrigung des Atomgewichtes des Silbers ($\text{Ag} = 107,880$) auf den von den Autoren angegebenen Wert 107,864 vorzutäuschen.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1927.

Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte. IV.

Über das Atomgewicht des Kaliums.

Analyse des Kaliumchlorids.

Von O. HÖNIGSCHMID und J. GOUBEAU.

Die Analyse des Kaliumchlorids ist im Harvard-Laboratorium zu wiederholten Malen ausgeführt worden, und nur diese Analysen sind für die Wahl des derzeit international gültigen Atomgewichtes des Kaliums maßgebend gewesen.

Die ersten dieser Bestimmungen stammen von RICHARDS und ARCHIBALD (1), die ein sorgfältig über das Chloroplatinat gereinigtes Kaliumchlorid in feinpulveriger Form bei 700° , also unterhalb des Schmelzpunktes trockneten und durch Ermittlung der beiden Verhältnisse $\text{KCl}:\text{Ag}:\text{AgCl}$ analysierten. Sie finden $\text{KCl}:\text{Ag} = 0,691145$ und $\text{KCl}:\text{AgCl} = 0,520215$, woraus sich für $\text{Ag} = 107,88$ und $\text{Cl} = 35,457$ die beiden Atomgewichtswerte $\text{K} = 39,104$ und $\text{K} = 39,109$ berechnen.

Ein Jahr später wiederholte ARCHIBALD (2) allein diese Versuche unter den gleichen Bedingungen mit einem praktisch gleichen Ergebnis, d. h. er findet als Mittel von je 4 Bestimmungen wiederum $\text{KCl}:\text{Ag} = 0,69114$ und $\text{KCl}:\text{AgCl} = 0,52024$, somit $\text{K} = 39,103$ bzw. $\text{K} = 39,113$.

Dieser Atomgewichtswert wurde bestätigt durch eine von RICHARDS und ARCHIBALD (3) ausgeführte Analyse des Kaliumnitrats, die zu dem Verhältnis $\text{KNO}_3:\text{N}_2\text{O}_5 = 0,87232$ und für $\text{N} = 14,008$ zu dem Atomgewicht $\text{K} = 39,112$ führte.

Als Mittel dieser drei Untersuchungen ergab sich für das Atomgewicht des Kaliums der Wert $\text{K} = 39,108$.

Nachdem RICHARDS und WELLS in ihrer Untersuchung über die Atomgewichte von Natrium und Chlor eine Reihe von Fehlerquellen in den älteren Arbeiten aufgedeckt hatten, wiederholten RICHARDS und STÄHLER (4) die Analysen des Kaliumchlorids, indem

sie neuerdings die beiden Verhältnisse $\text{KCl}:\text{Ag}:\text{AgCl}$ bestimmten. Sie reinigten diesmal ihr Analysenmaterial durch wiederholte Kristallisation von Kaliumnitrat, nachdem sie festgestellt hatten, daß beigemischte Nitratsalze der übrigen Alkalimetalle auf diesem Wege leicht quantitativ entfernt werden können. Aus der Lösung des Nitrats erhielten sie das Chlorid durch Fällung mit Chlorwasserstoff, welche Operation zwecks weiterer Reinigung bis zu zwölfmal wiederholt wurde. Sie begnügten sich jetzt nicht mehr damit, das reine Chlorid für die Analyse bei hoher Temperatur zu trocknen, sondern sie schmolzen es im Stickstoffstrom in einem langen Platin-Wägröhrchen mit aufgeschliffener Kappe. Obwohl das Chlorid vor dem Schmelzen zur Entfernung anhaftender und von den Kristallen eingeschlossener Salzsäure aus Wasser umkristallisiert worden war, ist es fraglich, ob hierdurch und durch das Schmelzen wirklich jede Spur von Salzsäure beseitigt wurde. Die einmalige Kristallisation aus Wasser genügt hierzu jedenfalls nicht und ebenso wenig vielleicht das Schmelzen unter den angewandten Versuchsbedingungen. Die Form des langen, schmalen Tiegels, der während der Schmelzoperation schräg gestellt war, bedingte, daß der im geschmolzenen Salz gelöste Chlorwasserstoff nur langsam in die Stickstoffatmosphäre entweichen konnte, und so ist es nicht ausgeschlossen, daß das zur Analyse verwendete Salz noch Spuren von Chlorwasserstoff enthielt. Die Reaktion der Salzlösung wurde anscheinend leider nicht geprüft, was sehr wichtig gewesen wäre, da im Falle saurer Reaktion ein zu niedriges Atomgewicht gefunden werden mußte.

Die Analysen selbst wurden nach den üblichen Harvardmethoden unter Benutzung des Nephelometers ausgeführt. Sieben Bestimmungen gaben das Verhältnis $\text{KCl}:\text{Ag} = 0,691073$ und fünf Bestimmungen das Verhältnis $\text{KCl}:\text{AgCl} = 0,520115$. Aus beiden Verhältnissen berechnet sich für Kalium das Atomgewicht $\text{K} = 39,095$, wenn für Silber und Chlor die modernen Werte angenommen werden. Diese Analysen führten also zu Werten, die sämtlich erheblich niedriger sind als die früher von RICHARDS und ARCHIBALD gefundenen, ohne daß von den beiden Autoren eine Erklärung für diese Abweichung gegeben werden konnte. Man könnte eine solche vielleicht in der Tatsache suchen, daß bei den früheren Untersuchungen das Salz nur bei 700° getrocknet, diesmal jedoch geschmolzen wurde, also sicher wasserfrei war. Es ist jedoch nach unseren Erfahrungen wenig wahrscheinlich, daß bei der angewandten hohen Temperatur noch Spuren von Wasser zurückgehalten worden wären.

Wir wurden zu der vorliegenden Untersuchung nicht durch irgendwelche Zweifel bezüglich der Exaktheit und Richtigkeit der von RICHARDS und seinen Mitarbeitern ausgeführten Analysen des Kaliumchlorids veranlaßt, sondern durch abweichende Ergebnisse, welche der eine von uns bei gelegentlichen Kaliumchloridanalysen, die er im Verlaufe verschiedener Untersuchungen auszuführen hatte, erzielte. Immer wurden dabei für die Verhältnisse $\text{KCl}:\text{Ag}:\text{AgCl}$ höhere Werte als die von RICHARDS bestimmten gefunden. Wir hielten es deshalb für notwendig, die Frage systematisch zu untersuchen, zumal der genaue Wert dieser Verhältnisse für die in der nachfolgenden Mitteilung V beschriebene Bestimmung der Atomgewichte von Silber, Kalium und Chlor dringend benötigt wurde.

Darstellung und Reinigung des Kaliumchlorids.

Es wurden fünf Proben von Kaliumchlorid untersucht, die in folgender Weise gewonnen waren.

I. Das Kaliumchlorid der ersten Serie stammte von G. v. HEVESY. Er hatte versucht, durch ideale Destillation von Kalium eine partielle Trennung seiner Isotopen auszuführen. Die aus den beiden Endfraktionen gewonnenen KCl-Proben, als „leichte“ und „schwere“ Fraktion bezeichnet, welche von ihm schon weitgehend gereinigt waren, übersandte er dem einen von uns mit dem Ersuchen um Feststellung etwaiger Atomgewichtsdifferenzen. Zum Zwecke weiterer Reinigung wurden die beiden Salzproben in Wasser gelöst, die Lösungen durch Platingoochtiiegel filtriert und unter Eiskühlung durch Einleiten reinsten Chlorwasserstoffs das Salz wiederholt ausgefällt. Das in Platintrichtern mittels der Zentrifuge von der Mutterlauge getrennte Salz wurde im Exsiccator über Ätzkali aufbewahrt. Probe Ia und Ib.

II. Bei der Darstellung der zweiten Probe wurde nach der von RICHARDS und STÄHLER angegebenen Reinigungsmethode verfahren. Reines Kaliumnitrat MERCK wurde fünfmal in Porzellangefäßen und weitere fünfmal in Platintöpfen umkristallisiert. Die Trennung der Kristalle von der Mutterlauge erfolgte durch Zentrifugieren in Platintrichtern. Der ersten und der letzten Kristallisation ging eine Filtration durch einen Platingoochtiiegel voraus. Zur Umwandlung des reinen Nitrats in das Chlorid wurde die konz. Lösung des ersteren in einem Quarzkolben mit reinem Chlorwasserstoff gefällt, der aus

reinsten destillierter Salzsäure durch Eintropfen von destillierter konz. Schwefelsäure gewonnen war. Das Einleitungsrohr tauchte nicht in die Lösung ein, sondern endete knapp über der Oberfläche derselben. Da die sich bildende konz. Salzsäure wegen ihres hohen spez. Gewichtes untersinkt, wird eine rasche Durchmischung der Lösung und Fällung bewirkt. An das Einleitungsrohr war eine über den Hals des Quarzkolbens passende Kappe angeschmolzen, welche den Kolbeninhalt gegen Staub schützte. Nach Beendigung der Fällung wurde das gebildete Königswasser durch Dekantation entfernt, das Salz sofort wieder gelöst und neuerdings gefällt. Da auch jetzt die überstehende Mutterlauge noch schwach gelb gefärbt war, wurde sie auch diesmal nur abdekantiert und erst nach der dritten Fällung die Platintrichterzentrifuge zur Trennung von Kristallen und Lauge verwendet. Im ganzen wurden sieben Fällungen mit Salzsäuregas ausgeführt, also so viele als nach RICHARDS und STÄHLER zur Reinigung des Chlorids vollkommen ausreichend sind, und dann das Salz noch zweimal aus reinstem Wasser umkristallisiert. Vor der letzten Kristallisation wurde die Lösung wiederum zur Entfernung etwa hineingefallenen Staubs durch einen Platingoochtiiegel filtriert. Dieses Salz müßte denselben Reinheitsgrad besitzen wie das von RICHARDS und STÄHLER verwendete Analysenmaterial, da es genau nach ihrer Vorschrift gereinigt worden war. Es wurde im Exsiccator über Ätzkali aufbewahrt. Probe II.

III. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses Präparates diente Kaliumchlorat, das wir für Zwecke einer anderen Untersuchung durch wiederholte Kristallisation gereinigt und n. b. vollkommen frei von Chlorion erhalten hatten. RICHARDS und STÄHLER (5) hatten bei ihrer Untersuchung das Chlorat als Ausgangsmaterial für die Herstellung reiner Kaliumsalze als ungeeignet verworfen, weil die höheren Homologen des Kaliums nur schwer zu entfernen sind. Da es aber von der hauptsächlichsten Verunreinigung, dem Natriumchlorat, leicht zu befreien ist und das reine Material uns in großer Menge zur Verfügung stand, schien es uns doch für den gewollten Zweck geeignet zu sein, zumal STÄHLER und MEYER (6) das durch wiederholte Kristallisation gereinigte Chlorat mit gutem Erfolg zu einer Atomgewichtsbestimmung verwendet hatten. Das Salz wurde von uns fünfmal in Porzellengefäßen und einmal im Platintopf umkristallisiert. Das Chlorat wurde dann in gleicher Weise wie das Nitrat durch Fällung mit Chlorwasserstoff in Chlorid verwandelt und diese Fällung im Quarzkolben siebenmal

wiederholt. Schließlich folgte eine Kristallisation aus reinstem Wasser. Probe III.

IV. Das Ausgangsmaterial für diese Probe stammte wieder von G. v. HEVESY. Er sandte uns neuerdings eine Probe von Kalium, in welcher das schwerere Isotop durch ideale Destillation angereichert sein sollte. Der Versuch war infolge Springens des Destillationsgefäßes vorzeitig unterbrochen worden, so daß der Effekt der Trennung, wenn überhaupt vorhanden, nur sehr klein sein konnte. v. HEVESY hatte schon das Metall durch Einwirkung feuchter Kohlensäure oberflächlich in Bikarbonat verwandelt und wir vollendeten diese Umwandlung, da in dieser Weise das Kaliummetall am leichtesten in ein lösliches Salz übergeführt werden konnte. Nach den Angaben v. HEVESY's war das Metall recht unrein, weshalb es einer energischen Reinigung unterworfen werden mußte. Wir fällten aus der Lösung des Bikarbonats mit Weinsäure zunächst das Bitartrat und kristallisierten dieses nochmals aus reinstem Wasser um. Den reinen Weinstein verglühten wir im Platintopf, lösten das entstandene Carbonat in Salpetersäure und filtrierten die Nitratlösung von der Kohle ab. Das durch Eindampfen der Lösung erhaltene Nitrat wurde siebenmal umkristallisiert. Auch hier wurde die Lösung vor der letzten Kristallisation durch den Platingoochtiiegel filtriert. Das reine Nitrat wurde dann in der oben beschriebenen Weise durch Fällung mit Chlorwasserstoff in Chlorid verwandelt und diese Fällung fünfmal wiederholt. Hier sowie bei den Kristallisationen des Nitrats bedienten wir uns natürlich der Zentrifuge mit Platintrichtern zum Abschleudern der Mutterlauge. Das reine Chlorid wurde bei 250° im elektrisch geheizten Porzellantrockenofen getrocknet und dann über Ätzkali aufbewahrt. Bei der spektroskopischen Prüfung erwies sich das Salz als vollkommen frei von den übrigen Alkalimetallen, wobei durch die angewandte Methode noch eine solche Verunreinigung von $\frac{1}{10000}$ nachgewiesen werden konnte. (Probe IV.)

V. Das fünfte Präparat wurde bei der in der Mitteilung V von ZINTL und GOUBEAU beschriebenen Umwandlung von reinstem Kaliumnitrat in Chlorid durch Erhitzen des ersteren im Chlorwasserstoffstrom erhalten. Bezüglich der Details der Reinigung des Nitrats und der Umwandlung in Chlorid sei auf die genannte Abhandlung verwiesen. Diese Probe wurde für die Analyse nicht geschmolzen, sondern, wie in der erwähnten Abhandlung beschrieben, nach vollendeter Umwandlung 20 Min. bei 450° im Stickstoffstrom zur Ent-

fernung des anhaftenden Chlorwasserstoff erhitzt und dann im Vakuum gewogen.

Die für die Reinigung des Ausgangsmaterials und für die Ausführung der Analysen benötigten Reagentien, wie Wasser, Salz- und Salpetersäure, Ammoniak und das Atomgewichtssilber waren nach den üblichen und schon oft von uns beschriebenen Methoden gereinigt worden.

Vorbereitung des Kaliumchlorids zur Analyse.

Zur Trocknung bzw. zum Schmelzen des Kaliumchlorids wurde der von RICHARDS und PARKER angegebene „bottling apparatus“ verwendet, der mit dem ebenfalls schon öfter von uns beschriebenen Trockensystem für Luft, Stickstoff und Chlorwasserstoff verbunden war. Diese Reinigungs- und Trocknungsapparatur ermöglichte es den Einfüllapparat mit trockener Luft, trockenem und sauerstofffreien Stickstoff und reinem trockenem Chlorwasserstoff zu füllen.

Zur Aufnahme des Kaliumchlorids diente ein Platinschiffchen, das zur Verhütung der durch das erstarrende Salz bewirkten Deformation durch zwei Querwände in drei Kammern geteilt war. Die Erhitzung erfolgte mit Hilfe von kleinen Röhrenöfen, wie sie von uns stets für diesen Zweck benutzt werden und die aus entsprechend langen Quarzröhren, Nichromband und Asbestpappe gefertigt sind. Sie können bis gegen 1000° erhitzt werden und wurden von uns stets mit Hilfe eines Quarzthermometers bis zu hohen Temperaturen geeicht.

Da während des Schmelzens der Zutritt von Sauerstoff und Chlorwasserstoff verhindert werden sollte, wurde die Schmelzoperation in reinem Stickstoff vorgenommen. Daß der angewandte Stickstoff tatsächlich frei von Sauerstoff war, zeigt die Tatsache, daß das Platinschiffchen auch im Laufe mehrerer Versuche keinen Gewichtsverlust erlitt. Als Beweis hierfür mögen die Gewichte des leeren Schiffchens während der IV. Analysenserie dienen, wobei die angegebenen Zahlen natürlich nur die Gewichts differenzen gegenüber dem Gegengewicht bedeuten:

1. 0,00258 2. 0,00261 3. 0,00260

Da es nicht nur möglich, sondern wahrscheinlich war, daß das Salz trotz der ein- oder zweimaligen Kristallisation aus reinem

Wasser, die wir bei seiner Herstellung stets auf die letzte Fällung mit Chlorwasserstoff folgen ließen, noch Salzsäure enthielt, trachteten wir diese noch vor dem Schmelzen zu entfernen, zumal es fraglich erschien, ob der in der zähflüssigen Schmelze gelöste Chlorwasserstoff während der kurzen Schmelzdauer vollständig entweichen würde. Deshalb wurde das Salz, nachdem es in das Schiffchen eingefüllt und dieses in den Einfüllapparat eingeführt worden war, zunächst eine Stunde lang im Stickstoffstrom bei 250° und dann weitere zwei Stunden bei 600° erhitzt, um erst jetzt durch rasche Erhöhung der Temperatur geschmolzen zu werden. Sobald eine klare Schmelze erreicht war, wurde der Ofen sofort abgezogen und jene im Stickstoffstrom erstarren und abkühlen gelassen. Der Stickstoff wurde dann durch trockene Luft verdrängt und das Schiffchen in sein Wägegglas in üblicher Weise eingeschlossen. Die Lösung des so getrockneten und geschmolzenen Kaliumchlorids reagierte gegen Methylrot vollkommen neutral.

Analyse des Kaliumchlorids.

Die Analyse des gewogenen Kaliumchlorids erfolgte nach der bekannten HARVARD-Methode durch Ermittlung der beiden Verhältnisse $\text{KCl}:\text{Ag}:\text{AgCl}$ mit Hilfe des Nephelometers. Das geschmolzene, stets vollkommen farblose und durchsichtige Salz löste sich ohne jeden Rückstand in Wasser auf. Dies ist ein Beweis dafür, daß es uns gelungen war, bei den Kristallisationen des Chlorids den Laboratoriumsstaub vollkommen abzuhalten, da sich dieser beim Auflösen stets durch das Auftreten eines kohligen, schwarzen Rückstandes zu erkennen gibt.

Aus dem bekannten Gewicht des Kaliumchlorids wurde die zur Fällung des Chlorions benötigte Menge Silber errechnet und mit der $n/10$ -Lösung des genau ausgewogenen Silbers die Fällung in quantitativer Weise vorgenommen. Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes von Chlor- und Silberion erfolgte dann durch nephelometrische Titration, wobei die durch wiederholtes intensives Schütteln und langes Stehen zur vollkommenen Klärung gebrachten Analysenlösungen mit Eis lange Zeit eingekühlt wurden, um die Löslichkeit des Chlorsilbers herabzudrücken, da die Empfindlichkeit der nephelometrischen Prüfung um so größer ist, je geringer die dabei erzeugten Trübungen sind. Nach Erreichung des Endpunktes der Titration, welche zu dem Verhältnis $\text{KCl}:\text{Ag}$ führte, wurde der Analysen-

lösung zur quantitativen Abscheidung des gelösten Chlorsilbers ein kleiner Überschuß von Silber (0,1 g Ag pro 1 Liter der Lösung) zugefügt und nach vollständiger Klärung der Lösung der Niederschlag mit Hilfe eines Platingoochtiiegels abfiltriert. Dabei wurde das Chlorsilber sorgfältig durch zehnmalige Dekantation mit salpetersaurem, eisgekühltem Wasser gewaschen und nach Beendigung der Filtration 12 Stunden lang bei 300° im Porzellantrockenofen getrocknet. Vielfache Erfahrung unseres Laboratoriums, die durch die Untersuchung über die Chlorsilbersynthese von HÖNIGSCHMID und BEDR CHAN bestätigt wird, lehrt, daß ein so getrocknetes Chlorsilber beim nachfolgenden Schmelzen keinen Gewichtsverlust erleidet, also vollkommen wasserfrei ist. Das im Waschwasser gelöste Chlorsilber wurde durch nephelometrischen Vergleich mit Standardlösungen von bekanntem AgCl-Gehalt bestimmt. In dieser Weise wurde das Verhältnis KCl:AgCl ermittelt.

Zu den stets mit Gegengewichten ausgeführten Wägungen diente eine auf 0,01 mg empfindliche Wage von KAISER und SIEVERS mit Mikroskopablösung, die es gestattet, die Hunderstel-Milligramme auf der schwingenden Skala in ganzen Graden abzulesen. Die Wägungen wurden für den luftleeren Raum korrigiert und zwar nach der Formel: $K = G \cdot d_L (1/d_s - 1/d_g)$, worin G das Gewicht der Substanz, d_L die momentane Luftdichte, d_s das spez. Gewicht der Substanz und d_g das spez. Gewicht der Gewichte bedeutet. Die jeweilige Luftdichte wurde aus Barometerstand, Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt bestimmt. Die folgenden spez. Gewichte der zu wägenden Substanzen wurden der Rechnung zugrunde gelegt.

Quarzgewichte	2,65
Kaliumchlorid	1,995
Silber	10,49
Silberchlorid	5,6

Resultate.

Nachfolgend sind die Ergebnisse aller ausgeführten Analysen zusammengestellt. Die Analyse Nr. 10 konnte nur gravimetrisch durchgeführt werden, da beim Auswägen des Silbers ein erst zu spät bemerkter Fehler unterlaufen war. Bei den Analysen der Präparate I und V wurde nur das Verhältnis KCl:Ag bestimmt, das ja genauer zu fassen ist.

Ag=107,88		Verhältnis KCl:Ag.			Cl = 35,457
Nr.	Präp.	KCl im Vak.	Ag im Vak.	KCl:Ag	At.-G. v. K
1	Ia	3,36688	4,87134	0,691161	39,105
2	„	3,92490	5,67896	0,691130	39,102
3	„	5,14146	7,43908	0,691142	39,103
		12,43324	17,98938	0,691143	39,103
4	Ib	3,50173	5,06648	0,691156	39,105
5	„	3,80806	5,50967	0,691159	39,105
6	„	4,33410	6,27062	0,691176	39,107
		11,64389	16,84677	0,691164	39,106
7	II	4,35574	6,30199	0,691169	39,106
8	„	2,39852	3,47045	0,691127	39,102
9	„	7,15608	10,35431	0,691121	39,102
		13,91034	20,12675	0,691137	39,103
11	III	4,56305	6,60205	0,691157	39,105
12	„	5,60793	8,11400	0,691142	39,103
13	„	4,92368	7,12366	0,691173	39,107
14	„	5,92880	8,57837	0,691134	39,103
		21,02346	30,41808	0,691150	39,105
15	IV	3,90883	5,65532	0,691178	39,107
16	„	4,35246	6,29745	0,691146	39,104
17	„	5,26221	7,61367	0,691153	39,105
		13,52350	19,56644	0,691158	39,105
18	V.	6,61240	9,56717	0,691155	39,105
19	„	9,43007	13,64420	0,691141	39,104
20	„	9,61736	13,91507	0,691147	39,104
		25,65983	37,12644	0,691147	39,104

Verhältnis KCl:AgCl.

Nr.	Präp.	KCl im Vak.	AgCl im Vak.	KCl:AgCl	At.-G. v. K
7a	II	4,35574	8,37351	0,520181	39,104
8a	„	2,39852	4,61113	0,520159	39,101
9a	„	7,15608	13,75729	0,520166	39,102
10	„	5,66574	10,89195	0,520177	39,104
		19,57608	37,63388	0,520172	39,103
11a	III	4,56305	8,77205	0,520181	39,104
12a	„	5,60793	10,78097	0,520169	39,103
13a	„	4,92368	9,46480	0,520210	39,108
14a	„	5,92880	11,39758	0,520181	39,104
		21,02346	40,41540	0,520184	39,105
15a	IV	3,90883	7,51410	0,520199	39,107
16a	„	4,35246	8,36735	0,520172	39,103
17a	„	5,26221	10,11599	0,520187	39,105
		13,52350	25,99744	0,520186	39,105

Die Analysen der fünf verschiedenen Proben von Kaliumchlorid ergeben demnach die folgenden Werte für das Atomgewicht des Kaliums:

Präparat	Ia	K = 39,103
„	Ib	K = 39,106
„	II	K = 39,103
„	III	K = 39,105
„	IV	K = 39,105
„	V	K = 39,104
Mittel:		K = 39,104

Streng genommen müßten bei der Feststellung des Mittelwertes die Analysen der Präparate Ia, Ib und IV ausscheiden, da sie möglicherweise ein anderes Isotopenverhältnis aufweisen konnten als das gewöhnliche Kalium, waren sie doch mit der Absicht einer Isotopentrennung hergestellt worden. Nun stellt das Präparat I die beiden äußersten Fraktionen einer idealen Destillation des Kaliums dar, so daß die „leichte“ Fraktion Ia ein Minimum, die „schwere“ Ib hingegen ein Maximum für das Atomgewicht ergeben sollte. Ob die tatsächlich beobachtete Differenz der beiden Atomgewichtswerte von 0,003 Einheiten reel oder nur zufällig ist, läßt sich bei der geringen Zahl von Analysen nicht mit Sicherheit entscheiden. Wenn wirklich eine partielle Isotopentrennung erzielt wurde, dürfte ihr Effekt im Atomgewicht die Fehlergrenze der Analysenmethode, die $\frac{1}{10000}$ beträgt, kaum überschreiten. Man könnte aber aus diesen Analysen den Schluß ziehen, daß das Atomgewicht des Kaliums nicht niedriger als 39,103 und nicht höher als 39,106 sein kann. Auch das Präparat IV könnte schon ein anderes Isotopenverhältnis aufweisen als das Kalium commune und zwar sollte darin das schwerere Isotop angereichert sein. Die Analysen dieses Präparates geben aber Werte, die sich in nichts von den mit reinstem gewöhnlichen Kaliumchlorid erhaltenen unterscheiden. Wir glauben deshalb berechtigt zu sein, die Gesamtheit aller ausgeführten Analysen für die Berechnung des Mittelwertes heranziehen zu dürfen.

Bei den 20 Bestimmungen des Verhältnisses KCl:Ag setzten sich im ganzen 98,19426 g KCl mit 142,07386 g Ag um. Daraus berechnet sich der Verhältniswert:

$$\text{KCl} : \text{Ag} = 0,691149$$

und das Atomgewicht:

$$\text{K} = 39,104$$

mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,0012$ und einer maximalen Abweichung der Einzelwerte von $1,3/10000$.

Bei den ausgeführten 11 Bestimmungen des Verhältnisses $\text{KCl}:\text{AgCl}$ gaben $54,12304$ g KCl im ganzen $104,04672$ g AgCl . Daraus berechnet sich:

$$\text{KCl}:\text{AgCl} = 0,520180$$

und das Atomgewicht:

$$\text{K} = 39,104$$

mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,0014$ und einer maximalen Abweichung der Einzelresultate von $1,7/10000$.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Atomgewichtswerte stimmen demnach vollkommen überein.

Aus den Daten der einzelnen Analysen läßt sich überdies das Verhältnis $\text{AgCl}:\text{Ag}$ berechnen. Die gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Anal.-Nr.	$\text{AgCl}:\text{Ag}$
7	1,328709
8	1,328684
9	1,328653
11	1,328686
12	1,328687
13	1,328643
14	1,328642
15	1,328678
16	1,328689
17	1,328661

Mittel: 1,328670

Der erhaltene Mittelwert $\text{AgCl}:\text{Ag} = 1,328670$ stimmt vollkommen überein mit jenem, den RICHARDS und WELLS seinerzeit bei ihrer Chlorsilbersynthese für das gleiche Verhältnis gefunden haben und der neuerdings durch die beiden in unserer Mitteilung VI beschriebenen Chlorsilbersynthesen bestätigt wurde.

Der von uns für das Verhältnis $\text{KCl}:\text{Ag}$ gefundene Wert $0,691149$ ist praktisch identisch mit jenem, den RICHARDS und ARCHIBALD und ARCHIBALD allein seinerzeit übereinstimmend für dieses Verhältnis bestimmten, und gegen welchen auch in der Folgezeit kein begründeter Einwand erhoben wurde. Ihre Werte für das Verhältnis $\text{KCl}:\text{AgCl}$, nämlich $0,520215$ und $0,52024$, sind zwar etwas höher als der unserige, doch wendet RICHARDS selbst gegen seine und ARCHIBALD's Bestimmungen ein, daß bei denselben die Löslichkeit des Chlorsilbers nicht genügend beachtet wurde, also offenbar bei der Bestimmung des AgCl Verluste vorgekommen sind, die einen zu hohen Wert erklären würden.

Für die Abweichung unseres Verhältniswertes $\text{KCl} : \text{Ag} = 0,691149$ gegen jenen, den RICHARDS und STÄHLER zu 0,691073 bestimmten, haben wir keine überzeugende Erklärung. Man könnte höchstens die Möglichkeit zugeben, daß das von ihnen analysierte Salz noch Spuren von Salzsäure enthalten habe. Allerdings spricht wiederum für die Richtigkeit des von RICHARDS und STÄHLER ermittelten Wertes die Kontrolle desselben durch die von RICHARDS und MÜLLER ausgeführte Analyse des Kaliumbromids, welche das Ergebnis der Chloridanalyse vollkommen bestätigt.

Wenn wir heute schon unsere Resultate mitteilen, ohne die Ergebnisse einer bereits begonnenen Untersuchung des Kaliumbromids abzuwarten, so geschieht es deshalb, weil der genaue Wert des Verhältnisses $\text{KCl} : \text{Ag}$ für die in der nachfolgenden Mitteilung V beschriebene Untersuchung über die Atomgewichte von Silber, Kalium und Chlor benötigt wurde. Diese Untersuchung scheint auch, wie dort näher ausgeführt wird, einen Beweis für die Richtigkeit unseres Verhältniswertes zu liefern, da sich aus der Kombination des dort bestimmten Verhältnisses $\text{KNO}_3 : \text{KCl}$ mit dem Verhältnis $\text{KCl} : \text{Ag}$ für Silber nur dann der sehr wahrscheinliche Wert $\text{Ag} = 107,879$ ergibt, wenn in die Berechnung unser Wert 0,691149 eingesetzt wird, während sich mit dem Wert von RICHARDS und STÄHLER i. e. 0,691073 das Atomgewicht $\text{Ag} = 107,884$ ergibt, das höher ist als irgendeiner der modernen Silberwerte.

Wir werden in Kürze über die Analyse des Kaliumbromids berichten und hoffen, durch dieselbe eine Klärung dieser wichtigen Atomgewichtsfrage herbeiführen zu können.

Literatur.

1. RICHARDS und ARCHIBALD, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 353.
2. ARCHIBALD, *Trans. Roy. Soc. Can.* (2) **10**, III. (1904), 47.
3. RICHARDS und ARCHIBALD, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 373.
4. RICHARDS und STÄHLER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 623.
5. l. c.
6. STÄHLER und MEYER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **71** (1911), 378.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1927.

Über die Wägung pulverförmiger Substanzen in Luft und im Vakuum.

Von E. ZINTL und J. GOUBEAU.

Mit einer Figur im Text.

Die übliche Methode, das Gewicht einer Substanz in Luft festzustellen und dann unter Zuhilfenahme der Dichten von Luft, Substanz und Gewichtsstücken auf den luftleeren Raum umzurechnen, ist bei Präzisionswägungen besonders pulverförmiger Stoffe im allgemeinen nicht immer zuverlässig. In vielen Fällen erweist sich nämlich der so erhaltene Gewichtswert (nachfolgend kurz als „reduziertes Luftgewicht“ bezeichnet) als verschieden von dem direkt im Vakuum gemessenen („Vakuumgewicht“). Schon MARIGNAC (1) fand das reduzierte Luftgewicht einer Reihe von Substanzen größer als ihr Vakuumgewicht und führte die Abweichung auf die Adsorption von Luft an der Oberfläche der Wägekörper zurück. Seither ist diese Fehlerquelle in einzelnen Fällen, besonders im Hinblick auf ihren Einfluß bei Atomgewichtsbestimmungen wiederholt untersucht worden, so von A. SCOTT (2), von RICHARDS, BAXTER (3) und ihren Mitarbeitern, dann von PH. A. GUYE (4) und neuerdings von RUER und KUSCHMANN (5). Meist wurde dabei festgestellt, daß eine Korrektur für die adsorbierte Luft in den untersuchten Fällen zu vernachlässigen sei, insbesondere dann, wenn die Substanzen in Form erstarrter Schmelzkuchen vorlagen. GUYE, der diesen Gegenstand eingehend diskutierte, fand nun, daß die Differenz zwischen reduziertem Luftgewicht und Vakuumgewicht auch bei der gleichen Substanz im gleichen Verteilungsgrad erheblichen Schwankungen unterworfen ist, ja daß sie unter Umständen bei gleichen Substanzen bald positiv, bald negativ sein kann. Er folgerte daraus die Notwendigkeit, das wahre Gewicht bei Atomgewichtsbestimmungen stets durch tatsächliche Wägung im Vakuum zu ermitteln.

Bei einer Neubestimmung der Atomgewichte von Silber, Kalium und Chlor, über die wir demnächst berichten werden, mußten die

beiden Salze Kaliumnitrat und Kaliumchlorid pulverförmig gewogen werden. Wir haben deshalb die durch Adsorption von Luft an diesen Stoffen entstehenden Fehler näher untersucht und gefunden, daß sie in unserem Fall nicht vernachlässigt werden durften. Eine konstante, in speziellen Versuchen ermittelte Korrektur ließ sich aber dafür nicht anbringen, weil wir übereinstimmend mit GUYE feststellten, daß die Abweichungen trotz scheinbar gleicher Bedingungen wechselnd sind. Es wurden deshalb sämtliche zur Analyse dienenden Substanzproben nach der unten beschriebenen Methode im Vakuum gewogen.

Wage und Gewichte.

Wir benutzten eine ausgezeichnete Wage mit Mikroskopablesung von KAISER und SIEVERS, Hamburg. Sie wurde durch einen Schild aus Pappe vor der Körperwärme des Beobachters geschützt. Im Innern des Gehäuses befand sich ein Stück Uranpecherz zur Zerstreuung elektrischer Ladungen. Die Wägungen wurden auf 0,01 mg ausgeführt.

Der Gewichtssatz mit Grammgewichten aus Bergkristall und Bruchgrammen aus Platin wurde vor der Untersuchung sorgfältig geeicht.

Sämtliche Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt und zwar die in Luft nach der Substitutionsmethode, jene im Vakuum wegen des verhältnismäßig großen Volumens der Wägegläschen durch Doppelwägung.

Die Wägegläschen mit Inhalt blieben vor jeder Wägung zum Zweck des Temperatenausgleichs 2 Stunden neben der Wage stehen. Schwingungsablesungen wurden erst nach viertelstündigem Verweilen auf der Wage vorgenommen und in Abständen von 5 Minuten zur Prüfung der Konstanz dreimal wiederholt.

Zur Reduktion auf das Vakuum dienten folgende Dichtewerte:

Quarz	2,65
Kaliumnitrat	2,09
Kaliumchlorid	1,995

Die Dichte der Luft wurde bei jeder Wägung aus Barometerstand, Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit berechnet nach der Formel:

$$l = l_{760, t} \frac{b_r - 0,375 e}{760},$$

wobei $l_{760, t}$ die Luftdichte bei der Wägetemperatur und 760 mm, b_r den reduzierten Barometerstand und e den Partialdruck des

Wasserdampfes bedeutet. Letzterer ergab sich aus der an einem Haarhygrometer abgelesenen prozentischen Feuchtigkeit und der Spannkraft des Wasserdampfes bei der Wägetemperatur.

Wägung in Luft.

Die untersuchten pulverförmigen Substanzen, reinstes Kaliumnitrat und reinstes Kaliumchlorid (über die Darstellung vgl. unsere V. Mitteilung über fundamentale Atomgewichte), wurden in Schiffchen aus durchsichtigem Quarzglas in Wägegläschen gewogen. Der eingeschliffene Stopfen der Wägegläschen war mit einem kapillaren Längskanal versehen, so daß Druckunterschiede gegenüber der Außenluft sich ausgleichen konnten, eine merkliche Diffusion von Wasserdampf in das Innere der Wägegläschen während der Wägung aber nicht zu befürchten war.

Die Einführung der Quarzschiffchen mit den Salzen in die Wägegläschen erfolgte im „bottling apparatus“ von RICHARDS und PARKER (6). Die Außenluft wird dabei durch einen Strom gereinigter und getrockneter Luft ferngehalten.

Inkonstanz des Gewichtes pulverförmiger Salze bei der Wägung in Luft.

Sorgfältig gereinigtes, geschmolzenes und wieder gepulvertes Kaliumnitrat wurde in das gewogene Quarzschiffchen eingefüllt, dann im Quarzrohr des „bottling apparatus“ in einem Strom trockner Luft 2 Stunden auf 250° erhitzt, nach dem Erkalten ohne Zutritt der Außenluft in das Wägegläschen eingeschlossen und schließlich gewogen. Wiederholte man das Erhitzen und Wägen mit der gleichen Salzprobe, so zeigte sich nun auffallenderweise, daß das Gewicht niemals streng konstant wurde. Es traten trotz gleicher Vorbehandlung sehr oft unregelmäßige Gewichtsschwankungen auf, die 10–20mal so groß wie der Wägefehler waren. Wir haben diese Unregelmäßigkeiten an mehreren Salzproben festgestellt und geben hier nur ein Beispiel:

9,27926
9,27937
9,27928
9,27928

Die angegebenen Gewichte sind, wie auch im folgenden, auf das Vakuum reduziert. In vielen Fällen war das Gewicht bei einer Reihe aufeinanderfolgender Wägungen konstant, um sich dann plötzlich unregelmäßig zu ändern.

Es wurde ferner eine Probe Kaliumnitrat wiederholt im Strom trockener Luft 2 Stunden lang auf 250° erhitzt, jedoch die Zeitdauer zwischen dem Abstellen der Heizung und dem Einschließen des Salzes in das Wägegglas variiert; dabei ergaben sich folgende Gewichte:

$\frac{1}{2}$ Stunde	9,35692 g,
2 Stunden	9,35695 g,
$\frac{1}{2}$ Stunde	9,35675 g,
$2\frac{1}{2}$ Stunden	9,35688 g,
$4\frac{1}{2}$ Stunden	9,35692 g,
$\frac{1}{2}$ Stunde	9,35685 g.

Eine eindeutige Zunahme des Gewichtes mit der Zeit, die als Folge einer langsamen Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes gedeutet werden könnte, ist aus diesen Zahlen nicht zu ersehen. Auch bei längerem Verweilen im Exsiccator erfolgte keine Gewichtsvermehrung:

	2 Stunden im Exsiccator:	9,35681 g,
weitere 18	„ „ „	9,35683 g,
„ 42	„ „ „	9,35681 g.

Noch viel stärker wie beim Kaliumnitrat machten sich diese Unregelmäßigkeiten beim Kaliumchlorid bemerkbar. Das Kaliumchlorid wurde aus dem Nitrat durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom erhalten, wobei die Temperatur zuletzt mehrere Stunden auf 450° gesteigert wurde (die Bedingungen sind in unserer V. Mitteilung über fundamentale Atomgewichte genauer angegeben). Nach Beendigung der Umwandlung wurde der Chlorwasserstoff bei 450° während 20 Minuten durch Stickstoff verdrängt, hierauf nach Abkühlung im Stickstoffstrom 20 Minuten lang trockene Luft durchgeleitet, das Chlorid im Luftstrom in das Wägegglas eingeschlossen und schließlich gewogen. Mehrmalige Wiederholung dieser Operationen mit zweistündigem Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom ergab z. B. folgende Gewichtswerte:

6,12476	6,12480
6,12473	6,12485
6,12470	6,12504
6,12476	6,12487.

Das verwendete Kaliumchlorid besaß zweifellos infolge seiner Darstellung eine viel größere spezifische Oberfläche als das Nitrat.

Die geschilderten merkwürdigen Unregelmäßigkeiten können nicht auf irgendwelche Manipulationsfehler zurückgeführt werden. Sie wurden bei einer großen Anzahl von Versuchen beobachtet. Wir haben uns außerdem besonders auch im Hinblick auf die

Versuche von E. MOLES und R. MIRAVALLS (7) über die Adsorption von Jodwasserstoff an Glas davon überzeugt, daß unsere Wägeschälchen bei den ganzen Operationen innerhalb der Wägefehler konstantes Gewicht behielten, daß sie keine wägbare Menge Chlorwasserstoff adsorbierten. So betrug z. B. das Gewicht des sorgfältig gewaschenen, getrockneten und mit trockener Luft gefüllten Wägeschälchens samt dem ausgeglühten leeren Quarzschiffchen

0,00754 g.

Die Zahl ist selbstverständlich nicht das Absolutgewicht, sondern nur die Differenz mit dem Gegengewicht. Nach 2stündigem Überleiten von trockener Luft über das Wägeschäl und das auf 250° erhitzte Quarzschiffchen, wobei die gleichen Operationen wie mit dem nitratgefüllten Schiffchen vorgenommen wurden, betrug das Gewicht:

0,00755 g.

Schließlich wurde noch zweimal das Gewicht nach 2stündigem Überleiten von Chlorwasserstoff und Erhitzen des Schiffchens auf 450° festgestellt:

0,00756 g,

0,00756 g.

Die mit dem Kaliumchlorid zur Prüfung auf Gewichtskonstanz ausgeführten Operationen änderten also ebenfalls das Gewicht des Wägeschäl mit dem leeren Schiffchen praktisch nicht.

Wir werden weiter unten zeigen, daß, während das reduzierte Luftgewicht die beschriebenen Schwankungen zeigt, das Vakuumgewicht konstant ist. Man muß daraus den Schluß ziehen, daß die Schwankungen auf eine wechselnde Gasadsorption an den pulverförmigen Salzen zurückzuführen sind.

Gewichtsdifferenz gepulverter und geschmolzener Salze und Gewichtskonstanz geschmolzener Salze bei der Wägung in Luft.

Nach dem Vorgang von TH. W. RICHARDS werden bei den neueren Atomgewichtsbestimmungen die Stoffe möglichst vor der Wägung geschmolzen, um ihre Oberfläche und damit die Adsorption von Luft zu verringern. Wir untersuchten am Beispiel des Kaliumnitrats die beim Schmelzen eintretende Gewichtsänderung zur Orientierung über den durch Adsorption bedingten Fehler.

Kaliumnitrat kontrahiert sich beim Erstarren und deformiert dabei Plattingefäße sehr stark. Wir verwendeten deshalb zu den Schmelzversuchen ein Platinschiffchen, das durch eingesetzte Quer-

wände versteift war. Das in größerer Menge geschmolzene, gepulverte und durchgemischte Nitrat wurde im Schiffchen zunächst wie oben getrocknet, gewogen, dann im Strom trockener Luft unter Vermeidung von Überhitzung geschmolzen und wieder gewogen. Das Schmelzen wurde bei den nachfolgend angegebenen Versuchen 3, 4 und 5 wiederholt.

	Gewicht des Nitrats		mg Gewichts- verlust pro g
	pulverförmig	geschmolzen	
1.	4,09040	4,09027	0,03
2.	2,57003	2,56996	0,03
3.	3,29855	3,29838	0,05
		3,29837	
		3,29838	
4.	3,98072	3,98037	0,09
		3,98038	
5.	4,73094	4,73070	0,05
		4,73070	
6.	3,68109	3,68102	0,02

Es findet also beim Schmelzen infolge der Verringerung der Oberfläche und damit der Adsorption eine Gewichtsabnahme statt. Eine Zersetzung des Salzes kommt als Ursache hierfür nicht in Betracht, denn die Wiederholung der Schmelzoperation bei den Versuchen 3, 4 und 5 ergab vollkommene Gewichtskonstanz und außerdem nahm der kolorimetrisch ermittelte Nitritgehalt des Salzes beim Schmelzen in keinem Fall zu. Die Gewichtskonstanz des geschmolzenen Nitrats erweist wiederum, daß kein Manipulationsfehler unterlaufen ist und daß die Schwankungen im Gewicht des pulverförmigen Salzes durch seinen höheren Verteilungsgrad bedingt sind. Wir haben diese Schwankungen auch hier bei wiederholter Wägung des pulverförmigen Nitrats vor dem Schmelzen beobachtet, verzichten aber darauf, das ganze Zahlenmaterial wiederzugeben. Der in der 3. Spalte angegebene Gewichtsverlust beim Schmelzen des gepulverten Nitrats pro Gramm Salz ist nicht konstant, wie auf Grund der Gewichtsschwankungen des gepulverten Salzes zu erwarten ist.

In Quarzschiffchen läßt sich Kaliumnitrat ohne besondere Maßregeln nicht schmelzen, weil infolge der Kontraktion des erstarrenden Salzes das Schiffchen zertrümmert wird.

Da bei den Schiffchen der gewöhnlichen Form die Gefahr nahe liegt, daß beim Schmelzen des gepulverten Salzes die in den Zwischen-

räumen des Pulvers enthaltene Luft in der Schmelze hochsteigt und mechanische Verluste verursacht, so haben wir uns davon überzeugt, daß die oben angegebenen Gewichtsverluste nicht auf diesem Weg zustandekommen. Einmal wurde das Quarzrohr des „bottling apparatus“, in dem die Schmelzung stattfand, nach jedem Versuch mit wenig Wasser ausgespült und die Flüssigkeit mit Diphenylamin auf Nitrat geprüft; die Reaktion fiel immer negativ aus. Zweitens haben wir Schmelzversuche in einem röhrenförmigen, beiderseits verengten Quarzschiffchen vorgenommen, das beim Erstarren des Salzes mit dem ganzen Einfüllapparat um seine Längsachse gedreht wurde, so daß sich das Nitrat als dünne Schicht gleichmäßig an die Innenwand anlegte und das Schiffchen nicht zertrümmerte (vgl. die III. Mitteilung über fundamentale Atomgewichte); auch unter diesen Umständen war ein Gewichtsverlust beim Schmelzen des gepulverten Kaliumnitrats festzustellen.

Vakuum-Füllapparat.

Wie oben gezeigt wurde, ist die durch Adsorption von Luft an pulverförmige Salze bedingte Gewichtsänderung trotz scheinbar gleicher Bedingungen schwankend. Eine in speziellen Versuchen an der untersuchten Substanz ermittelte Korrektur kommt deshalb nicht in Frage, vielmehr muß jede verwendete Substanzprobe im Vakuum gewogen werden, falls die durch Adsorption bewirkten Fehler von Einfluß auf das Resultat sind. Hierzu kann bei Atomgewichtsbestimmungen der in Fig. 1 dargestellte Apparat verwendet werden.

Das Schiffchen *S* mit Substanz liegt in einem langen Hartglasrohr *H*, das links geschlossen und in den rechts folgenden Glas-
teil *G* in der aus der Figur ersichtlichen Weise eingeschliffen ist. Das Schiffchen kann durch einen in der Zeichnung angedeuteten elektrischen Ofen erhitzt werden.

Das in *G* liegende Vakuumwägegglas *W* wird mit seiner Öffnung etwas über den in *G* hineinragenden Teil von *H* geschoben, damit das Schiffchen sich ohne Störung in das Wägegglas einführen läßt. Das Wägegglas *W* besitzt links einen Kappenschliff *A*, rechts einen kleinen Hahn zum Einlassen von Luft in das evakuierte Glas. Es ruht derartig auf zwei ringförmigen, schmalen Ausbauchungen *R*, daß der gefettete Schliff *A* die Innenwände von *G* nicht berühren kann und kein mechanischer Verlust an Fett eintritt.

Die Schliffkappe *K* zum Wägegglas befindet sich in einer seit-

lichen Ausbauchung von *G*. Sie läßt sich leicht über den Schliff des Wägeglasses schieben, wenn beide auf einer gemeinsamen ebenen Fläche liegen, ohne daß hierbei von dem Fett auf den Schliffflächen etwas verloren geht.

Die seitliche Ausbauchung für die Schliffkappe sitzt in der aus dem Querschnitt *PQ* ersichtlichen Weise am Glasteil *G*; dadurch wird verhindert, daß einerseits die Kappe *K* zu leicht gegen das Wägeglas rollt und daß andererseits das Wägeglas beim Einschieben

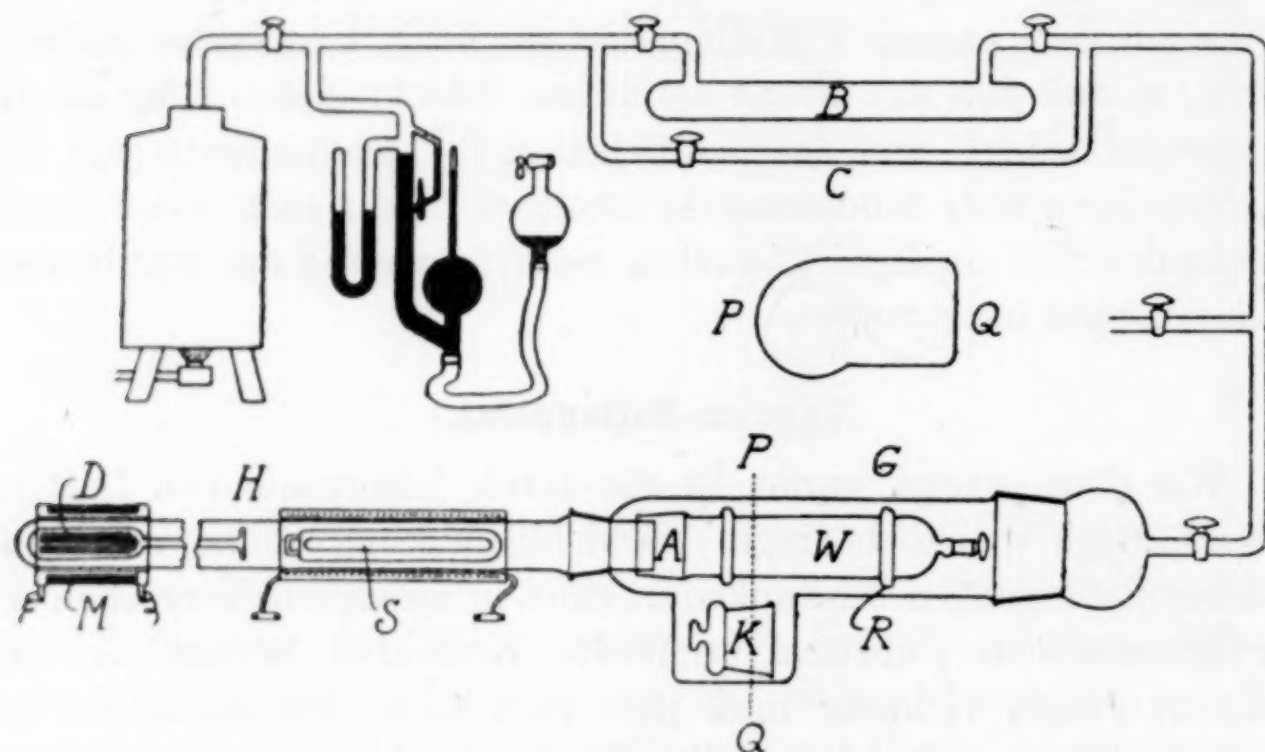


Fig. 1.

von rechts her in die Ausbauchung hineingeleitet und dabei mit dem gefetteten Schliff die Wand berührt.

Rechts ist *G* durch einen Außenschliff über eine Glasfeder und das Kaliumrohr *B* mit Manometer und Quecksilber-Stufenstrahlpumpe verbunden. Es stellte sich als notwendig heraus, den von Pumpe und Manometer zurückdiffundierenden Quecksilberdampf abzufangen, weil er vom Wägeglas offenbar adsorbiert wurde, wahrscheinlich vorzugsweise am gefetteten Schliff; die Adsorption machte sich durch dauernde Gewichtsvermehrung des Wägeglasses bemerkbar. Wir verwendeten an Stelle der Kühlung mit flüssiger Luft metallisches Kalium, das nach A. LL. HUGHES und F. E. POINDEXTER (8) schon bei Zimmertemperatur ebenso gut wirkt, auch wenn seine Oberfläche mit Luft in Berührung gekommen ist. Das Kalium wurde zuerst im Vakuum entgast, dann in einer von E. v. ANGERER (9) beschriebenen Weise im Vakuum durch einen seitlichen Ansatz in das Rohr *B* eingefüllt und schließlich mit der Flamme darin gleich-

mäßig verteilt. Beim Evakuieren der ganzen Apparatur wurde zuerst die Luft durch das parallel zum Kaliumrohr *B* geschaltete Rohr *C* abgesaugt, bis der Druck auf 0,1 mm gesunken war; dann wurde *C* geschlossen und durch *B* weiter ausgepumpt. Der schließlich erreichte Druck war geringer als 10^{-3} mm.

Zum Einschließen des Schiffchens in das Wägegias im Vakuum dient der geschlossene Glaskörper *D*, der im Rohr *H* zunächst ganz rechts liegt. Er enthält zwischen 2 Wattepropfen einen massiven Weicheisenkern und setzt sich nach rechts in einen dicken längeren Glasstab fort, dessen Ende flachgedrückt ist. Durch die Magnet-spule *M*, die mit etwa 15 Ampere belastet wird, kann der Glaskörper und damit auch das Schiffchen nach rechts geschoben werden. Das Schiffchen wird auf diese Weise in das Wägegias eingeführt und letzteres mit dem Schiffchen im Rohr *G* zurückgeschoben; man zieht dann den Glaskörper *D* zurück, läßt durch eine Drehung des ganzen Apparates die Kappe *K* aus der seitlichen Ausbauchung in das Rohr *G* rollen und schiebt sie schließlich mit dem Glaskörper *D* auf das Wägegias. Die Apparatur und auch das Wägegias darf nicht zu dünnwandig sein, da es erheblichen Druckes auf die Schliffkappe *K* bedarf, um den Schliff des Wägeglasses vakuumdicht zu schließen. Ein auf diese Weise im Vakuum verschlossenes Wägegias änderte sein Gewicht in 6 Monaten nur um 0,01 mg.

Dichtungsmittel für Schliffe und Hähne.

Die größte Schwierigkeit für die Vakuumwägung mit Hilfe des vorstehend beschriebenen Apparates bereitete das Dichtungsmittel für den Schliff des Wägeglasses. Alle bekannten Hahnfette waren hierfür ungeeignet, da sie zu leicht flüchtige Bestandteile enthalten und das Gewicht des Wägeglasses infolgedessen beim Evakuieren stark abnimmt. Beispielsweise verdampften unter unseren Bedingungen von der etwa 10 cm² großen Schlifffläche des Wägeglasses und der Schliffkappe bei 2stündigem Evakuieren 0,2 mg, wenn mit zähem Ramsayfett geschmiert wurde und von der gleichen Größenordnung waren auch die Verluste mit anderen Fetten. Dazu kommt noch, daß die Fettdämpfe schon bei wenig erhöhter Temperatur Kaliumnitrat und andere oxydierende Stoffe im Füllapparat reduzieren.

Es gelang schließlich, aus Rindstalg und Kautschuk ein sehr zähes Dichtungsmittel herzustellen, das sich gerade noch schmieren

läßt und im Vakuum sehr schwer flüchtig ist im Vergleich zu den gebräuchlichen Hahnfetten. Es wurde auf folgende Weise gewonnen:

Gereinigter Rindstalg wurde in einem Porzellanschälchen geschmolzen und $\frac{1}{2}$ Stunde auf 150° erhitzt. In die Schmelze wurde die gleiche Gewichtsmenge feingeschnittener, reiner, entsandeter (nicht vulkanisierter) Rohgummi (im Handel unter der Bezeichnung „Parafell“ erhältlich) eingetragen und 3 Stunden auf 150° unter häufigem Umrühren erhitzt, wobei das Gemisch allmählich einheitlich wurde. Man erhitzte dann je 1 Stunde auf 180° und 200° und evakuierte schließlich mehrere Stunden bei 200° , um leichter flüchtige Bestandteile nach Möglichkeit zu entfernen. Mit diesem Fett wurden alle Schliffe und Hähne der Wägegläser und des Füllapparates gedichtet.

Wägung im Vakuum.

Die Schliffe der gereinigten und getrockneten Wägegläser wurden mit einer hauchdünnen Schicht des vorstehend angegebenen Fettes gedichtet. Das Fett erleidet zunächst im Vakuum noch größere Gewichtsänderungen, um schließlich fast konstantes Gewicht anzunehmen. Man muß deshalb die Wägegläser einer Vorbehandlung im Vakuum unterwerfen. Es genügt aber nicht, sie im geöffneten Zustand längere Zeit ohne Unterbrechung im Füllapparat zu evakuieren, vielmehr muß in Abständen von einigen Stunden das Fett auf dem Schliff durchgemischt werden um neue Oberflächen zu schaffen. Man schließt zu diesem Zweck die Wägegläser im Füllapparat, wägt sie evtl. zur Kontrolle, öffnet sie und evakuiert wieder. Von der Gewichtskonstanz eines in dieser Weise längere Zeit behandelten Wägegläschens geben die folgenden Zahlen eine Vorstellung:

Gewicht	nach Stunden bei 10^{-3} mm
0,00165 g	0
0,00166 g	4
0,00164 g	8

Die Handhabung der Wägegläser, insbesondere beim Öffnen und Einführen in den Füllapparat, mußte mit der größten Sorgfalt geschehen, damit kein Fett verloren ging. Um nun diesbezügliche Unsicherheiten während einer längeren Wägungsserie auszuschalten, wurde das Gewicht des Wägegläschens auch bei seiner Verwendung ständig kontrolliert. Dazu diente ein Probekörper in Form eines rundgeschmolzenen Glasstabes, der im Vakuum annähernd gleiches

Gewicht wie das leere Quarzschiffchen aufwies. Vor und nach jeder Wägung des leeren oder mit Substanz gefüllten Quarzschiffchens wurde das Wägegias auch mit dem Probekörper gewogen und dadurch kontrolliert. Auf diese Weise war es auch möglich, die Vorbehandlung der Wägegläschen abzukürzen und sie schon zu benutzen, wenn sie noch nicht völlig gewichtskonstant waren. Trat zwischen den beiden Kontrollwägungen eine Abnahme von höchstens 0,05 mg ein, so konnte für die dazwischenliegende Wägung der Substanz das Gewicht des leeren Wägeglases mit Schiffchen mit einem zulässigen Maximalfehler von 0,02 mg interpoliert werden.

Ein größerer Gewichtsverlust der Wägegläschen trat meist dann ein, wenn das leere Hartglasrohr *H* des evakuierten Einfüllapparates durch den elektrischen Ofen auf 250—300° erhitzt wurde, obwohl dabei der Schliff des Wägeglases mindestens 30 cm von dem ihm zugekehrten Ende des Ofens entfernt und eine Temperaturerhöhung des Rohres *H* 15 cm neben dem Ofen nicht mehr festzustellen war. Erwärmen auf 200° unter gleichen Bedingungen änderte jedoch das Gewicht des Wägeglases nicht merklich.

Nach 3stündigem Evakuieren bei	Gewicht des Wägeglases
Zimmertemperatur	0,00829
„	0,00826
300°	0,00809
Zimmertemperatur	0,00810
„	0,00811
200°	0,00809
200°	0,00811
300°	0,00799
300°	0,00789

Bei den späteren Versuchen durfte also auch die Substanz im Einfüllapparat höchstens auf 200° erwärmt werden.

Infolge ihres relativ großen Volumens (etwa 100 cm) konnten die Vakuumwägegläschen nicht durch Substitution gewogen werden. Ihr Gewicht mußte vielmehr durch Doppelwägung mit Gegengewicht festgestellt werden, da andernfalls die geringen Schwankungen der atmosphärischen Bedingungen während der Wägung sich störend bemerkbar machten. Das Gegengewicht war mit Glasstäben derart beschickt, daß sein Gewicht einige Milligramm kleiner war als das des Wägeglases mit dem leeren Quarzschiffchen.

Zur Bestimmung des Vakuumgewichtes einer Substanz wurden folgende Doppelwägungen ausgeführt:

1.	Wägegias mit Probekörper	—	Gegengewicht	+	Gewichte g_1
2.	„ „ leorem Schiffchen	—	„	+	„ g_2
3.	„ „ Probekörper	—	„	+	„ g_3
4.	„ „ Schiffchen und Substanz	—	„	+	„ g_4
5.	„ „ Probekörper	—	„	+	„ g_5

Die Gewichte g_v sind auf das Vakuum umzurechnen; die Korrekturen hierfür betragen:

$$(V - v) \delta_v - \frac{g_v}{s} \delta_v.$$

Dabei bedeutet:

V das äußere Volum des Wägegiases,

v das äußere Volum des Gegengewichtes,

s die Dichte der Gewichtsstärke,

δ_v die Dichte der Luft bei der Wägung.

Die Volumina V und v wurden durch Wägung der beiden geschlossenen Gläschen in Luft und unter Wasser vor ihrer Benutzung ermittelt; es genügt dabei eine Genauigkeit von $0,1 \text{ cm}^3$, weil die Volumdifferenz im Endresultat nur mit den Schwankungen der Luftdichte multipliziert erscheint. Da es sich ja immer nur um Gewichts differenzen handelt, so wurden auch alle Vakuumkorrekturen um den gleichen Betrag $(V - v) \delta_1$ verkleinert und man erhielt so als Vakuumkorrektur:

$$C_v = (V - v) (\delta_v \delta_1) - \frac{g_v}{s} \delta_v.$$

Weil nun das Gegengewicht und der Probekörper so justiert wurden, daß g_1, g_2, g_3, g_5 höchstens einige Milligramme erreichten, so war der zweite Summand $\frac{g_v}{s} \delta_v$ bei diesen Wägungen zu vernachlässigen. Im einzelnen waren infolgedessen die Vakuumkorrekturen:

$$C_1 = 0,$$

$$C_2 = (V - v) (\delta_2 - \delta_1),$$

$$C_3 = (V - v) (\delta_3 - \delta_1),$$

$$C_4 = (V - v) (\delta_4 - \delta_1) - \frac{g_4}{s} \cdot \delta_4,$$

$$C_5 = (V - v) (\delta_5 - \delta_1).$$

Unter Berücksichtigung einer etwaigen kleinen Gewichtsänderung des Wägegiases zwischen den Kontrollwägungen 1, 3 und 5 berechnet

sich dann das Gewicht der Substanz im Vakuum aus den korrigierten Gewichten

g_v' = g_v + C_v

zu

P = g_4' - g_2' + (g_1' - g_3') / 2

g_3 fällt dabei heraus, muß aber zur Kontrolle des Wägeglasses bestimmt werden.

Nachfolgend ist das Protokoll einer Vakuumwägung im Auszug wiedergegeben:

V - v = - 0,6 cm³.

	d_v	g_v	C_v	g_v'
Probekörper	0,001126	0,00158	—	0,00158
Schiffchen.	0,001114	0,00176	+ 0,01	0,00177
Probekörper	0,001114	0,00154	+ 0,01	0,00155
Schiffchen und Substanz	0,001117	13,04948	— 5,49	13,04399
Probekörper	0,001116	0,00152	+ 0,01	0,00153

P = 13,04222 + 0,00003 = 13,04225 g.

Ergebnisse der Vakuumwägung bei pulverförmigem Kaliumnitrat und Kaliumchlorid.

Wir geben nachfolgend die Resultate zweier Versuchsserien wieder, bei denen Proben von pulverförmigem Kaliumnitrat und Kaliumchlorid wiederholt sowohl in trockener Luft als auch im Vakuum gewogen wurden. Dabei wurde immer 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur auf mindestens 10⁻³ mm ausgepumpt; längeres Evakuieren oder gleichzeitiges Erwärmen der Salze auf 200° bewirkte keine Gewichtsänderung mehr.

Kaliumnitrat.

	Reduziertes Luftgewicht	Vakuumgewicht	Differenz mg	Differenz mg pro g Salz
1.	6,88504	6,88476	+ 0,28	+ 0,04
	6,88501	6,88476	+ 0,25	+ 0,04
2.	7,70387	7,70331	+ 0,56	+ 0,07
	7,70382	7,70332	+ 0,50	+ 0,06
3.	8,14246	8,14249	— 0,03	0,00
	8,14263	8,14251	+ 0,12	+ 0,01
4.	8,96716	8,96712	+ 0,04	0,00
	8,96710	8,96711	— 0,01	0,00
5.	7,81347	7,81339	+ 0,08	+ 0,01
	7,81352	7,81341	+ 0,11	+ 0,01
6.	12,78860	12,78841	+ 0,19	+ 0,01
	12,78874	12,78838	+ 0,36	+ 0,03
7.	13,04268	13,04224	+ 0,44	+ 0,03
	13,04260	13,04225	+ 0,35	+ 0,03

Kaliumchlorid.

	Reduziertes Luftgewicht	Vakuum- gewicht	Differenz mg	Differenz mg pro g Salz
1.	5,07669	5,07679	— 0,10	— 0,02
	5,07663	5,07677	— 0,14	— 0,03
2.	5,68084	5,68051	+ 0,33	+ 0,06
	5,68076	5,68050	+ 0,26	+ 0,04
3.	6,00415	6,00438	— 0,23	— 0,04
	6,00404	6,00438	— 0,34	— 0,06
4.	6,61264	6,61238	+ 0,26	+ 0,04
	6,61243	6,61240	+ 0,03	0,00
5.	5,76152	5,76163	— 0,11	— 0,02
	5,76144	5,76163	— 0,19	— 0,03
6.	9,42974	9,43007	— 0,33	— 0,04
	9,42995	9,43006	— 0,11	— 0,01
7.	9,61686	9,61737	— 0,51	— 0,05
	9,61716	9,61736	— 0,20	— 0,02

Aus diesen Zahlen ist zunächst ersichtlich, daß die Wägungen im Vakuum zu einer sehr befriedigenden Gewichtskonstanz innerhalb 0,02 mg führten, während die reduzierten Luftgewichte die schon oben beschriebenen, zum Teil recht erheblichen Schwankungen aufweisen. Dementsprechend ist auch die auf 1 g Substanz bezogene Differenz beider Gewichte für ein Salz nicht konstant.

Während nun beim Kaliumnitrat das reduzierte Luftgewicht fast durchwegs größer ist als das Vakuumgewicht, tritt beim Kaliumchlorid durchschnittlich der umgekehrte Effekt, eine scheinbar negative Adsorption von Luft auf. Der Fall ist nicht vereinzelt: Wie eingangs erwähnt, hat schon GUYE solche Beobachtungen gemacht, ferner haben RICHARDS, KÖTHNER und TIEDE (10) an sublimiertem Ammonchlorid ebenfalls ein gegenüber dem reduzierten Luftgewicht zu hohes Vakuumgewicht festgestellt und auf die poröse Struktur dieses Salzes zurückgeführt, die eine genaue Bestimmung der Dichte vereitelt.

Überzeugend geht aus den obigen Zahlen hervor, daß jedenfalls bei pulverförmigem Kaliumnitrat und Kaliumchlorid die Wägung in Luft zu Gewichten führt, die bei genauen Atomgewichtsbestimmungen unbrauchbar sind, und daß in diesen Fällen keine Durchschnittskorrektur für den durch Luftadsorption bedingten Fehler angebracht werden kann, daß vielmehr jede Salzprobe für sich im Vakuum gewogen werden muß. Wie weit diese Erkenntnis auch auf andere Stoffe auszudehnen ist, läßt sich nicht voraussagen, sondern wird immer einer speziellen Untersuchung bedürfen; jeden-

falls ist dieser Fehlerquelle mehr Aufmerksamkeit zu schenken als bisher üblich war.

Herrn Prof. O. HÖNIGSCHMID sind wir für das fördernde Interesse an dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Literatur.

1. *Oeuvres complètes* **1** (1843), 94.
2. *Proc. Chem. Soc.* **25** (1909), 280.
3. *Z. anorg. Chem.* **66** (1910), 418.
4. *Journ. Chim. phys.*
5. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **154** (1926), 69.
6. *Z. anorg. Chem.* **13** (1896), 81.
7. *An. soc. espan. Fis. Quim.* **23** (1925), 223.
8. *Phil. Mag.* (6) **50** (1925), 423.
9. *Techn. Kunstgr. b. phys. Unters.*, Braunschweig 1924. S. 51.
10. *Z. anorg. Chem.* **61** (1909), 320.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

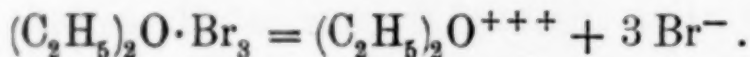
Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1927.

Untersuchungen über die elektrochemischen Eigenschaften der Brom-Äthergemische.

Von B. P. BRUNS.¹⁾

Mit 9 Figuren im Text.

Im Jahre 1873 isolierte SCHÜTZENBERGER²⁾ eine Komplexverbindung des gewöhnlichen Äthyläthers mit Brom von der Zusammensetzung $(C_2H_5)_2O \cdot Br_3$, die gut kristallisierte und bei $+22^\circ$ schmolz. PLOTNIKOW³⁾ untersuchte 1902 die spez. Leitfähigkeit dieses Komplexes in Brom und fand außerordentlich hohe Zahlen. Es zeigte sich, daß die Leitfähigkeitskurve ein Maximum besitzt, das bei 11,5% Äther liegt; die Leitfähigkeit beträgt bei diesem Maximum $5 \cdot 10^{-2}$ reziproke Ohm. Eine so hohe Leitfähigkeit war um so bemerkenswerter, als die beiden Komponenten des Gemisches an sich nur sehr schlechte Leiter sind. So beträgt die Leitfähigkeit des Broms nach M. A. RABINOWITSCH⁴⁾ $6 \cdot 10^{-10}$ und diejenige des Äthers nach CARROLLO⁵⁾ $7 \cdot 10^{-16}$ reziproke Ohm. Die Leitfähigkeit steigt also beim Vermischen von Äther und Brom auf das 100 millionenfache. PLOTNIKOW erklärte die Leitfähigkeit durch die Dissoziation des Komplexes nach der Gleichung:



Diese Vermutung wurde dadurch bestätigt, daß bei der Elektrolyse des Komplexes in Chloroform, unter Benutzung von Silberelektroden, an der Anode eine Bromentwicklung nach Maßgabe des FARADAY'schen Gesetzes stattfand. Des weiteren schichtete sich die Lösung in der Nähe der Kathode bei längerer Elektrolyse, wie man es bei einer Wanderung des Äthers zur Anode⁷⁾ auch zu erwarten hatte.

¹⁾ Aus dem russischen Manuskript ins Deutsche übertragen von E. RABINOWITSCH.

²⁾ *Ann. d. Chem.* **167** (1873), 86.

³⁾ *Z. phys. Chem.* **57** (1906), 503.

⁴⁾ *Z. phys. Chem.* **119** (1926), 79.

⁵⁾ *Compt. rend.* **151** (1910), 717.

Im Jahre 1911 untersuchte MC INTOSH¹⁾ die Gemische von Äther mit Cl_2 , Br_2 und HBr nach den Methoden der thermischen Analyse. Er fand für die Gemische aus Äthyläther und Brom einen dystektischen Punkt bei der Zusammensetzung $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{Br}_3$. MC INTOSH widerspricht in dieser Arbeit der von PLOTNIKOW vertretenen Meinung, wonach die Leitfähigkeit solcher Gemische durch den SCHÜTZENBERGER'schen Komplex zu erklären sei. Nach seiner Meinung muß die Leitfähigkeit durch die Anwesenheit von HBr bedingt sein; dieses bildet sich durch Wirkung von Brom auf Äther. In einer Anmerkung führt MC INTOSH eine von ihm gemachte Beobachtung an: bei -30° betrug der Widerstand, sofort nach dem Vermischen von Brom und Äther, etwa 1000Ω , während er nach viertelstündigem Stehen auf 7Ω fiel; er erklärt dieses dadurch, daß inzwischen die Bildung des Bromwasserstoffs erfolgt war. PLOTNIKOW²⁾ hat sich der Meinung MC INTOSH's nicht anschließen wollen; doch erfolgten seitdem keine neuen Versuche und die Frage blieb offen.

In der Hoffnung, daß die Untersuchung der Brom-Äthergemische nicht nur auf dieses besondere System ein Licht werfen, sondern auch für die allgemeine Kenntnis der anomalen Elektrolyte von Bedeutung sein wird, habe ich die vorliegende Arbeit unternommen. Leider verhinderte mich der Mangel an Mitteln und Materialien, die Untersuchung in der Form vorzunehmen, wie ich es möchte; ich mußte mich auf die wenigen Äther beschränken, die ich entweder fertig besaß, oder aus den mir zur Verfügung stehenden Präparaten zu bereiten imstande war. So konnte ich die Bromlösungen folgender Äther untersuchen: Methyläther, Propyläther, Isoamyläther, Methylal und Dichloräthyläther. Außerdem wurde die Elektrolyse der Brom-Ätherlösung mit Silberelektroden untersucht.

Da ich mit Methyläther zu arbeiten beabsichtigte, der bei -23° siedet, habe ich den bei uns bis dahin gebrauchten Leitfähigkeitsapparat abgeändert; diese Abänderungen erwiesen sich nachher als günstig nicht nur für Arbeiten bei tiefen, sondern auch für solche bei gewöhnlichen Temperaturen. Die Apparatur ist auf Fig. 1 abgebildet.

Der Apparat besteht aus drei Teilen: dem Gefäß zur Messung der Leitfähigkeit A , der an diesen angeschlossenen

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 33 (1911), 71.

²⁾ Journ. Russ. Phys-Chem. Ges. 44 (1912), 1919.

Bürette *B* und dem angeschliffenen Deckel *C*. Der Teil *A* ist wie gewöhnlich gebaut, nur mit einem sehr schmalen Boden zur Untersuchung sehr geringer Substanzmengen. Ein cm^3 reichte vollständig aus zur Bestimmung der spez. Leitfähigkeit. Der Teil *A* wurde graduirt, so daß man die Menge des kondensierten Methyläthers

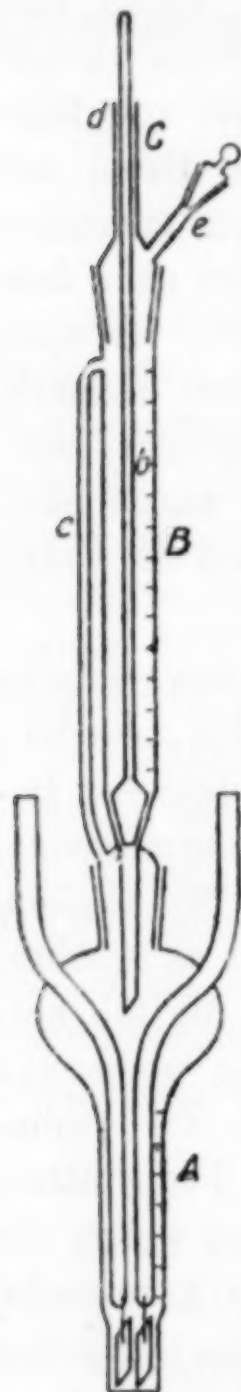


Fig. 1.

direkt ablesen konnte. Die graduierte Bürette *B* diente zur allmählichen Bromzugabe. Sie wurde unten durch den Glasstab *b* verschlossen, dessen Erweiterung an das Bürettenende angeschliffen war. Durch Heben dieses Stabes konnte die notwendige Brommenge in *A* hineingelassen werden. Damit die in *A* enthaltene Luft das Abfließen des Broms nicht verhinderte, wurde parallel zu *B* ein dünnes Glasrohr *c* angeschmolzen, das *A* mit dem oberen Teil der Bürette verband. Die Bürette war durch den Deckel *C* verschlossen, der mit einer langen dünnen Röhre *d* versehen war; der Stab *b* wurde durch *d* hindurchgelassen, und mit *d* durch einen dicht passenden Gummischlauch verbunden. Seitlich wurde an den Deckel noch das Röhrchen *e* angeschmolzen, das mit einem eingeschliffenen Stopfen versehen war, um Brom zugießen zu können, ohne daß ein Öffnen der Bürette notwendig wäre. Besonders bequem ist die beschriebene Vorrichtung, wenn beide Komponenten des Gemisches — wie es in meiner Arbeit der Fall war — flüssig sind. Die Apparatur hat folgende Vorteile: 1. Sie gibt die Möglichkeit, die Konzentration des Gemisches mehrfach zu verändern, ohne die Apparatur zu öffnen, also ohne Luft und Feuchtigkeit hereinzulassen. 2. Sie gestattet, die Zusammensetzung des Gemisches zu ändern, ohne es aus der

Kältemischung herauszunehmen, was bei tiefsiedenden Substanzen von großer Bedeutung ist. Alle Messungen, mit Ausnahme derjenigen am Methyläther, wurden in einem Thermostaten bei 0° , also im schmelzenden Eis, ausgeführt. Der Temperaturkoeffizient wurde im selben Thermostaten bestimmt, indem man allmählich Kochsalz zum Eis-Wassergemisch zugab. Die Bestimmung der spez. Leitfähigkeit wurde nach der Methode von KOHLRAUSCH mit einer WHEATSTONE'schen Brücke ausgeführt. Das Brom, das ich zur Untersuchung

verwendete, wurde folgendermaßen gereinigt: Das von Merck bezogene Präparat wurde zuerst mit Kaliumbromid, dann zweimal mit Bariumoxyd und zuletzt mit Phosphorpentoxyd destilliert. Die letzte Destillation wurde aus einem Kolben mit einem angeschmolzenen Kühler ausgeführt. Das Ende des Kühlers wurde in ein dünnes Röhrchen ausgezogen und in ein Reagenzglas mit verengtem Hals eingesteckt. In letzterem sammelte sich reines Brom; der Hals wurde dann sofort zugeschmolzen. Zu jeder Messungsreihe wurde ein neues zugeschmolzenes Bromröhrchen geöffnet. Wir teilen nur die Ergebnisse dieser Messungen mit.

Methyläther.

Der Methyläther wurde nach ERLÉNMEYER¹⁾ durch Erwärmen von Methylalkohol mit Schwefelsäure auf 140° dargestellt. Die entwickelten Gase passierten zwei Waschflaschen mit Wasser, dann zwei solche mit Kalilauge und wurden in einer Waschflasche mit konz. Schwefelsäure absorbiert. Die so erhaltene Lösung des $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ läßt sich sehr bequem aufbewahren. Zur Darstellung des reinen Methyläthers gießt man die schwefelsaure Lösung allmählich durch einen Tropftrichter in einen WÜRTZ'schen Kolben mit Wasser. Das dabei entstehende Gas wird wieder mit Lauge gewaschen und passiert zwei U-Röhren, die mit einem Gemisch von Bimsstein und Phosphorpentoxyd gefüllt sind. Das getrocknete Gas wurde direkt im Apparat zur Leitfähigkeitsbestimmung kondensiert, der mit fester Kohlensäure gekühlt wurde. In die Kohlensäure steckte man dicht neben dem Apparat ein Pentanthermometer (Skala bis -100°) ein. Aus der Bürette wurde ein bestimmtes Volumen Brom zugefügt. Die Ergebnisse der Messungen findet man in Tabelle 1. Die letzte Zahl ist aus den Messungen des Temperaturkoeffizienten durch Extrapolation auf -70° erhalten. Die Temperatur hielt sich stets in der Nähe von -70° .

Tabelle 1.

$(\text{CH}_3)_2\text{O}$ g	Br g	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$ %	$\alpha \cdot 10^6$	v	$m \cdot 10^4$
1,66	6,28	21,4	8,28	0,170	9,2
0,78	3,90	14,8	8,26	0,135	11,2
0,75	1,89	28,4	6,68	0,092	6,1
0,75	5,45	10,5	4,28	0,142	6,3
0,60	10,9	5,2	3,00	0,155	4,6

¹⁾ Ber. 7 (1874), 699.

Die Kurve der spez. Leitfähigkeit ist in Fig. 2 dargestellt.

Die spezifische, sowie die molekulare Leitfähigkeit besitzen beide ein Maximum; die erstere erreicht im Maximum $9 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm. Um den Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit des Methyläthers in Bromlösung zu studieren, habe ich einige Versuche zwischen -50° und -13° unternommen. Zur Messung wurde derselbe Apparat in ein Glas mit absolutem Alkohol getaucht, das von außen mit fester Kohlensäure gekühlt wurde; die Temperatur des Alkohols wurde mit Hilfe des bereits erwähnten Pentanthermometers bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt:

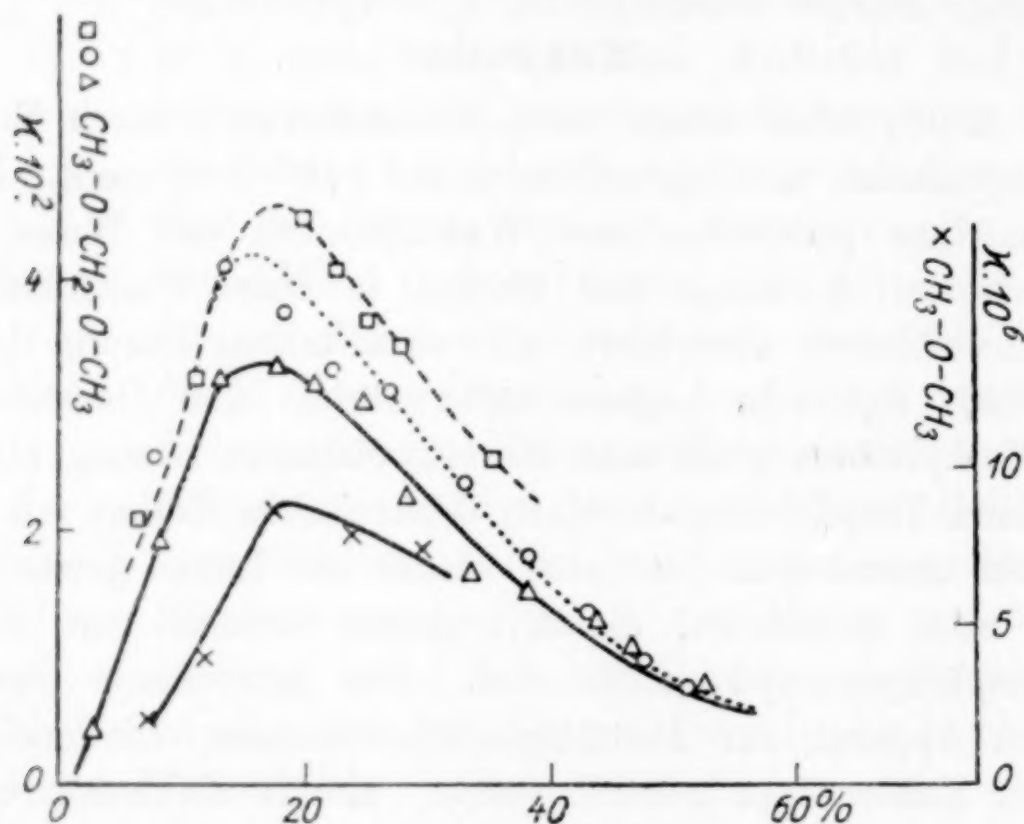


Fig. 2.

$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_3$ getrocknet: \square mit CaCl_2 , \circ mit Na , \triangle mit P_2O_5 .

Tabelle 2.

$(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 5,2%.

Temp.:	-50°	-34°	-18°	-13°
$\kappa \cdot 10^6$:	4,51	6,09	8,06	8,76

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, steigt die Leitfähigkeit schnell mit zunehmender Temperatur.

Äthyläther.

Die spez. Leitfähigkeit des Äthyläthers in Brom wurde schon von W. A. PLOTNIKOW¹⁾ untersucht. Die von ihm gewonnene Kurve ist in Fig. 3 aufgetragen. Sie besitzt ein Maximum bei 11,5% Äther, das dem Werte $5 \cdot 10^{-2}$ entspricht.

¹⁾ Z. phys. Chem. 57 (1906), 503.

Ich habe eine Bestimmung der spez. Leitfähigkeit des $(C_2H_5)_2O$ in Bromlösung ausgeführt, um die Ergebnisse PLOTNIKOW's nachzuprüfen. Ich fand bei 10,2% Äther $\kappa = 4,1 \cdot 10^{-2}$, während aus der PLOTNIKOW'schen Kurve für diese Konzentration $\kappa = 4,4 \cdot 10^{-2}$ folgt. Die Übereinstimmung kann als vollständig befriedigend angesehen werden.

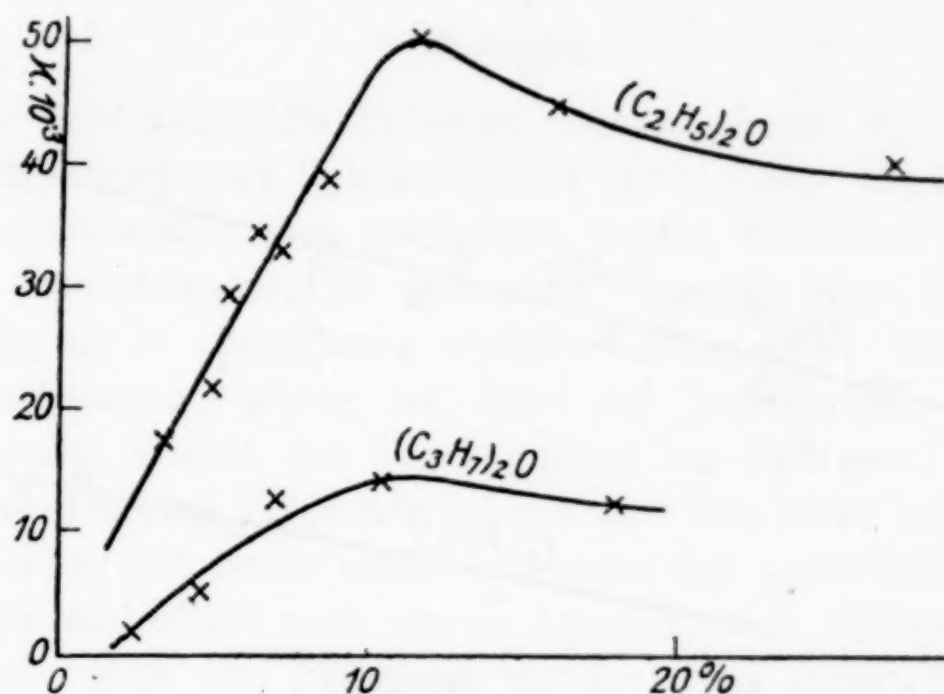


Fig. 3.

Normalpropyläther.

Der Propyläther wurde aus Natriumpropylat und Jodpropyl dargestellt. Der erhaltene Äther wurde zuerst durch Destillation mit Chlorcalcium gereinigt; er stand dann eine Woche über metallischem Natrium, und wurde daraufhin wieder destilliert. Zur endgültigen Reinigung wurde er mit P_2O_5 angerührt und direkt in Ampullen hinüberdestilliert. Das Trocknen mit Phosphorsäureanhydrid bildet, nach Versuchen mit Methylal (vgl. weiter unten), die wirksamste Methode. Mit dem so gewonnenen Ätherpräparat wurde eine Reihe von Messungen ausgeführt, die in Tabelle 3 und Fig. 3 zusammengefaßt sind.

Tabelle 3.

$(C_3H_7)_2O$ g	Br g	$(C_3H_7)_2O$ %	$\kappa \cdot 10^3$	v	m
0,37	7,85	10,5	13,80	0,86	4,95
0,20		2,5	1,49	1,40	2,09
0,40		4,8	4,82	0,75	3,63
0,60		7,1	12,8	0,55	7,13
1,20	5,30	18,5	12,6	0,27	3,43

Das Maximum entspricht etwa 10.5% Äther, liegt also fast an derselben Stelle wie beim Äthyläther. Die Temperaturerhöhung führt zu einer starken Steigerung der Leitfähigkeit, wie aus Tabelle 4 und Fig. 4 ersichtlich.

Tabelle 4.

Temp.:	- 9°	- 3,2°	+ 2°	+ 7°	+ 10°	+ 14°	+ 16°	+ 18,7°
$\kappa \cdot 10^3$:	0,70	0,92	1,24	1,47	1,64	1,84	1,93	2,06

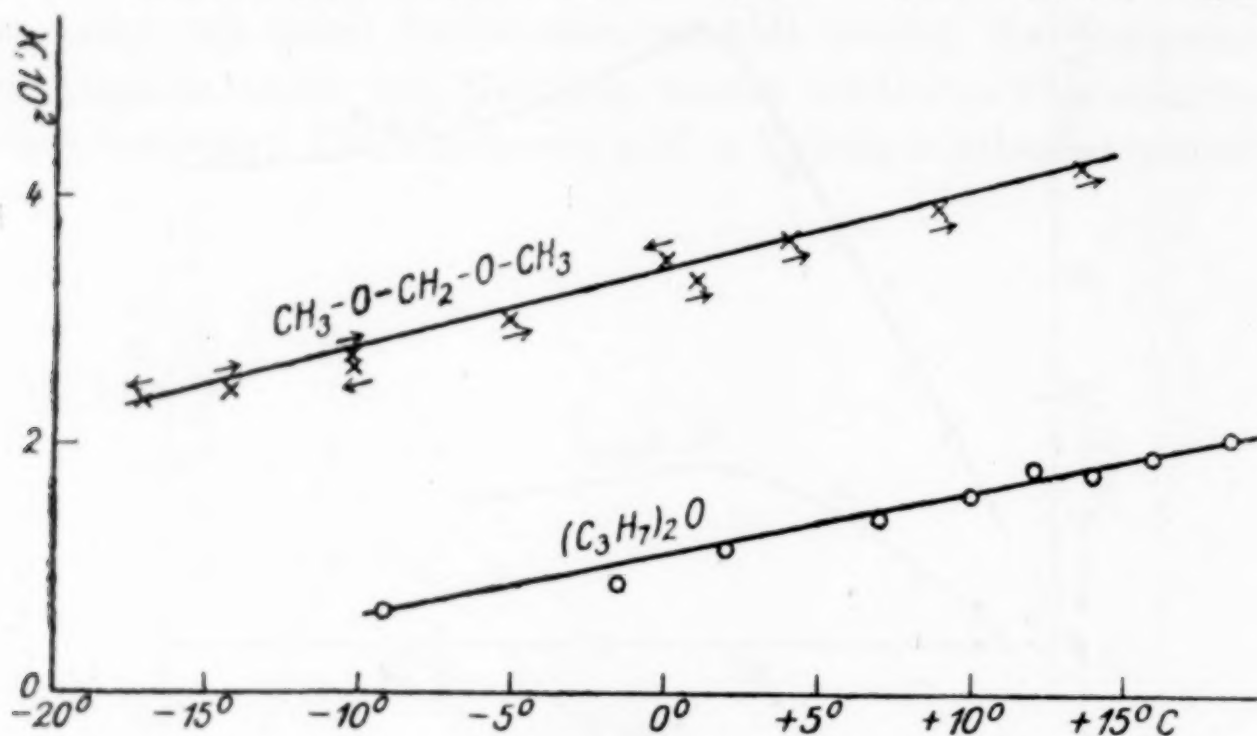


Fig. 4.

Isoamyläther.

Das KAHLBAUM'sche Präparat wurde sorgfältig gereinigt; zuerst mit Chlorcalcium, dann durch wiederholte Destillation. Ein Teil wurde nur mit metallischem Natrium gereinigt, ein anderer außer Natrium noch mit Phosphorpentoxyd. Beide Portionen wurden direkt in Ampullen überdestilliert, und gesondert auf ihre spez. Leitfähigkeit in Brom untersucht. Tabelle 5 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 5.

$(\text{C}_3\text{H}_{11})_2\text{O}$ g	Br g	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$ %	$\kappa \cdot 10^3$	v	m
0,70	3,14	18,3	1,87	0,40	0,75
0,85	2,83	23,2	1,97	0,35	0,69

Die Übereinstimmung der beiden Meßreihen ist ziemlich gut und läßt mit Sicherheit auf eine spez. Leitfähigkeit von der Größenordnung 10^{-3} reziproke Ohm schließen. Bei einer Temperaturerhöhung steigt die Leitfähigkeit.

Alle bisher besprochenen Lösungen zeichnen sich durch zeitliche Veränderlichkeit ihrer Leitfähigkeit aus; diese Veränderlichkeit ist um so ausgesprochener, je höher das Molekulargewicht des Äthers. Beim Isoamyläther war die Zeitabhängigkeit so groß, daß eine genauere Erforschung unmöglich erschien. Viel bequemer zeigte sich in dieser Hinsicht das Methylal, zu dem wir jetzt übergehen.

Methylal.

Das KAHLBAUM'sche Präparat wurde, ebenso wie alle vorhergehenden, zuerst mit Calciumchlorid getrocknet, dann destilliert, mit metallischem Natrium getrocknet, wieder destilliert und schließlich mit Phosphorpentoxyd behandelt. Da die spez. Leitfähigkeit des Methylals in Bromlösung verhältnismäßig groß und ihre zeitliche Veränderung gering ist, habe ich beschlossen, an diesem Präparat den Einfluß der Trocknungsart zu studieren. Zu diesem Zweck wurden drei Präparate hergestellt. Das erste wurde nur mit Chlorcalcium, das zweite mit Chlorcalcium und metallischem Natrium, das dritte schließlich noch durch Anrühren mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Alle drei Präparate wurden dann direkt in Ampullen destilliert. Die Ergebnisse der Messungen an den drei Präparaten sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

I. Mit CaCl_2 getrocknet.

$(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{CH}_2$ g	Br g	$(\text{CH}_3\text{O})_2 \cdot \text{CH}_2$ %	$\kappa \cdot 10^3$
0,32	4,35	6,8	20,5
0,53	4,35	10,3	34,3
1,05	4,35	19,4	45,6
1,26	4,35	22,5	40,9
1,45	4,35	25,0	37,0
1,70	4,35	28,1	35,2
2,35	4,35	35,1	26,4

II. Mit metallischem Na getrocknet.

0,30	3,30	8,3	26,0
0,51	3,30	13,1	41,4
0,73	3,30	18,1	37,4
0,95	3,30	22,3	33,3
1,25	3,30	27,5	32,8
1,65	3,30	33,3	24,1
2,10	3,30	38,9	17,9
2,50	3,30	43,1	13,7
2,95	3,30	47,2	10,3
3,40	3,30	50,8	8,1

III. Mit P_2O_5 getrocknet.

$(CH_3O)_2CH_2$ g	Br g	$(CH_3O)_2CH_2$ %	$\kappa \cdot 10^3$	v	m
0,10	3,40	2,8	4,7	0,91	4,26
0,31	3,40	8,4	19,1	0,36	6,79
0,53	3,40	13,6	32,9	0,24	7,94
0,75	3,40	18,1	33,4	0,19	6,40
0,92	3,40	21,3	33,7	0,16	5,41
1,15	3,40	25,2	24,5	0,145	4,56
1,36	3,40	28,6	26,0	0,137	3,55
1,80	3,40	34,6	16,9	0,127	2,13
2,25	3,40	38,9	15,6	0,118	2,19
2,68	3,40	44,1	14,5	0,113	1,64

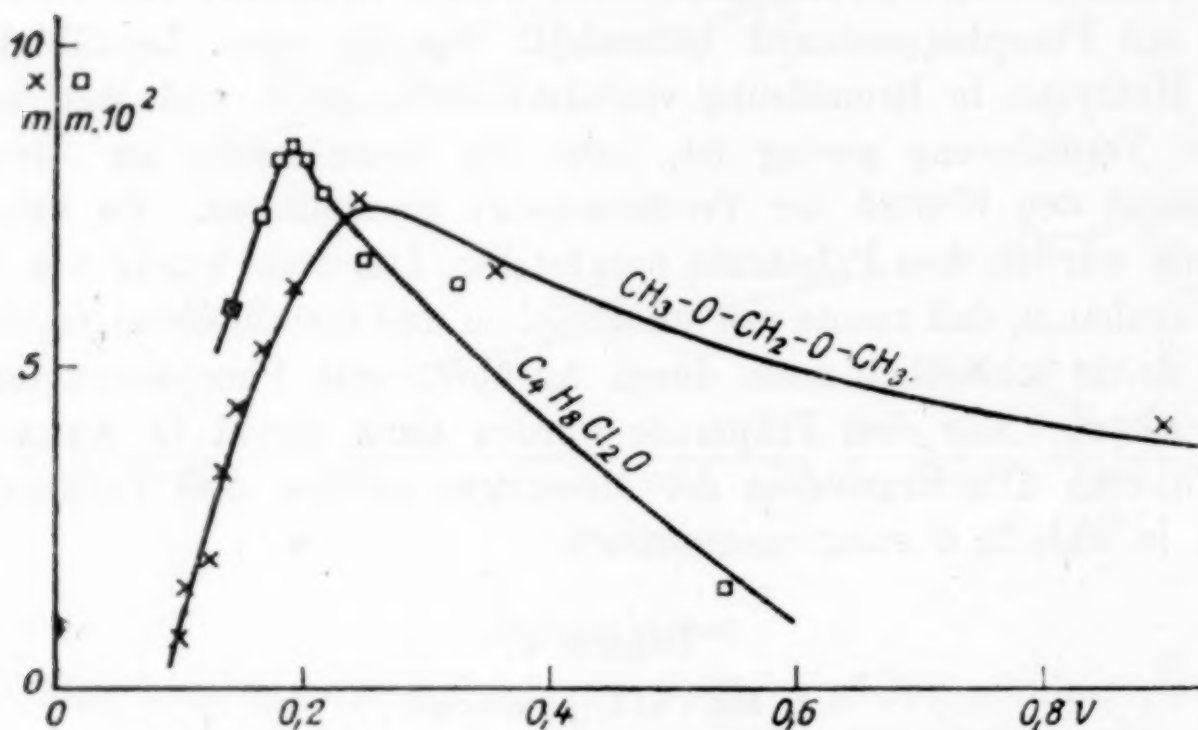


Fig. 5.

Diese Ergebnisse sind auf Fig. 2 und 5 graphisch dargestellt. Indem wir diese Kurven betrachten, sehen wir, daß die Art der Trocknung in diesem Fall keinen Einfluß auf den Verlauf der Kurve und auf die Lage des Maximums ausübt; nur der absolute Betrag der Leitfähigkeit ist bei der Trocknung mit P_2O_5 ein wenig kleiner. Die mit P_2O_5 gewonnenen Ergebnisse sind also am zuverlässigsten. Das Maximum liegt hier bei 17,5% und beträgt $\kappa = 3,34 \cdot 10^{-2}$ reziproke Ohm.

Es wurden dann einige Versuche über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Methylals in Brom von der Temperatur ausgeführt. Die Messung wurde bei 0° begonnen. Die Lösung wurde zuerst bis -17° abgekühlt und dann bis $+13,5^\circ$ erwärmt. Die so gewonnenen Punkte sind auf Fig. 4 durch Pfeile verschiedener Richtung angedeutet. Sie liegen alle gut auf einer geraden Linie. Aus diesem

Versuch, der etwa 2 Stdn. dauerte, folgt, wie mir scheint, mit Sicherheit, daß die Zusammensetzung der Lösung sich weder zeitlich ändert, noch durch Temperaturänderung beeinflußt wird. Tabelle 7 enthält die zahlenmäßigen Ergebnisse.

Tabelle 7.

Temp.:	0	-10	-17	-14	-10,8	-5,1	-1	+4	+9,2	+13,5
$\kappa \cdot 10^2$:	3,56	2,64	2,38	2,49	2,68	3,08	3,37	3,86	3,88	4,27

Bei der Betrachtung der Kurven, die die spez. Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung darstellen, sehen wir, daß sie alle einen durchaus analogen Verlauf zeigen. Zuerst steigt die spez. Leitfähigkeit rasch mit zunehmender Konzentration, erreicht dann ein Maximum — bei 11% für Äthyl- und Propyläther, bei etwa 17% für Methylal und Methyläther — und nimmt dann allmählich wieder ab. Die Gestalt der Kurven, die die molekulare Leitfähigkeit darstellen, ist die für Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante charakteristische. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur wird durch eine fast gerade Linie dargestellt. Der Temperaturkoeffizient beträgt für die Lösungen des Methylals in Brom etwa 2%, für diejenigen des Propyläthers etwa 4%, und erreicht für Methylätherlösungen 12%. Ein so hoher Temperaturkoeffizient erklärt sich durch die mit der Abkühlung äußerst schnell zunehmende Zähigkeit. Die auf -50° abgekühlten Lösungen des Methyläthers haben die Konsistenz eines dicken Sirups.

Es wurde bei allen Lösungen der Versuch gemacht, ihre Zersetzungspotentiale zu bestimmen. Für Äthyläther ist ein solcher Versuch schon von FINKELSTEIN¹⁾ unternommen worden; doch erhielt er für die Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung eine vollkommen gerade Linie. Ähnliche gerade Linien habe auch ich für alle untersuchten Lösungen bekommen. Die Messung des Zersetzungspotentials geschah nach derselben Methode, wie bei FINKELSTEIN. Es folgt aus diesen Messungen, daß ein Zersetzungspotential bei den untersuchten Lösungen nicht existiert oder wenigstens sehr klein ist. Die Ergebnisse sind aus Fig. 8 zu ersehen.

Es schien mir von Interesse zu sein, diese Ergebnisse durch Leitfähigkeitsmessungen an einem Äther zu ergänzen, in dem der positive Charakter des Sauerstoffs durch stark negative Nebengruppen (z. B. durch Chlor) abgeschwächt wäre. Man könnte hier eine Ver-

¹⁾ Z. phys. Chem. 115 (1925), 303.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 163.

minderung der Neigung zur Komplexbildung und einen merklichen Zerfall der Komplexe bei einer geringen Temperaturerhöhung erwarten. Der erste Umstand müßte die Leitfähigkeit im Vergleich zum unchlorierten Äther stark herabdrücken, der zweite den Temperaturkoeffizient verkleinern, event. sogar sein Vorzeichen umkehren.

Am bequemsten war es, zu diesem Zweck ein Chlorderivat des Äthyläthers zu wählen. Von diesen läßt sich Dichloräthyläther am leichtesten reinigen, da er ohne Zersetzung siedet. Ich habe mich daher für diese Verbindung entschieden. Sie wurde durch Chlorierung eines mit metallischem Natrium sorgfältig getrockneten Äthyläthers dargestellt. Das verwandte Chlor war von Feuchtigkeits Spuren befreit, indem man es durch Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd leitete. Die zwischen 143 und 146° gesammelte Fraktion des Dichloräthyläthers wurde mehrfach destilliert, bis die Flüssigkeit einen fast konstanten Siedepunkt zeigte. Ein Teil davon wurde mit Calciumchlorid getrocknet, ein anderer einige Minuten lang mit Phosphor-pentoxyd geschüttelt. Eine längere Behandlung mit Phosphor-pentoxyd war unzulässig, da letzteres auf den Dichloräthyläther einwirkt. Beide Präparate wurden in Brom untersucht. Wie erwartet, war die Leitfähigkeit des chlorierten Äthyläthers bedeutend

Tabelle 8.

I. Mit CaCl_2 getrocknet.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ g	Br g	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ %	$\kappa \cdot 10^5$
0,29	2,21	11,6	6,86
0,88	2,21	35,0	41,2
1,45	2,21	39,6	39,4
2,01	2,21	47,6	54,3
2,60	2,21	54,1	45,1
3,20	2,21	59,1	37,3
4,95	2,21	69,1	29,1

II. Mit P_2O_5 getrocknet.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ g	Br g	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ %	$\kappa \cdot 10^5$	v	$m \cdot 10^2$
0,29	3,00	8,81	2,94	0,54	1,60
0,58	3,00	16,2	19,8	0,32	3,40
0,88	3,00	22,7	35,5	0,24	6,87
1,17	3,00	28,1	39,4	0,21	7,99
1,45	3,00	32,6	44,4	0,19	8,54
1,72	3,00	36,5	48,0	0,18	8,78
2,01	3,00	40,1	49,3	0,17	8,59
2,35	3,00	43,7	47,3	0,16	7,63
2,90	3,00	49,1	43,1	0,14	6,05

kleiner als diejenige des nichtchlorierten. Aus der Tab. 8 sieht man, daß die spez. Leitfähigkeit nur $5 \cdot 10^{-4}$ erreicht, während sie beim nichtchlorierten Äther $5 \cdot 10^{-2}$ beträgt. Fig. 6 enthält die graphische Wiedergabe des Verlaufs der Leitfähigkeit für die Bromlösungen beider Präparate.

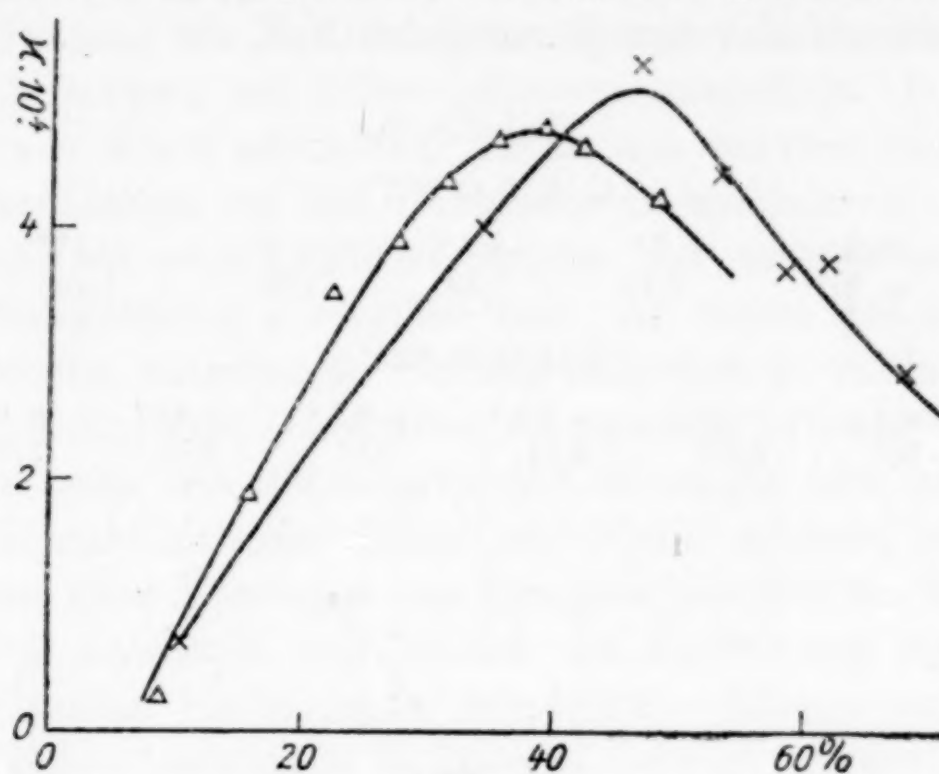


Fig. 6.

$C_4H_8Cl_2O$ getrocknet: x mit $CaCl_2$, Δ mit P_2O_5

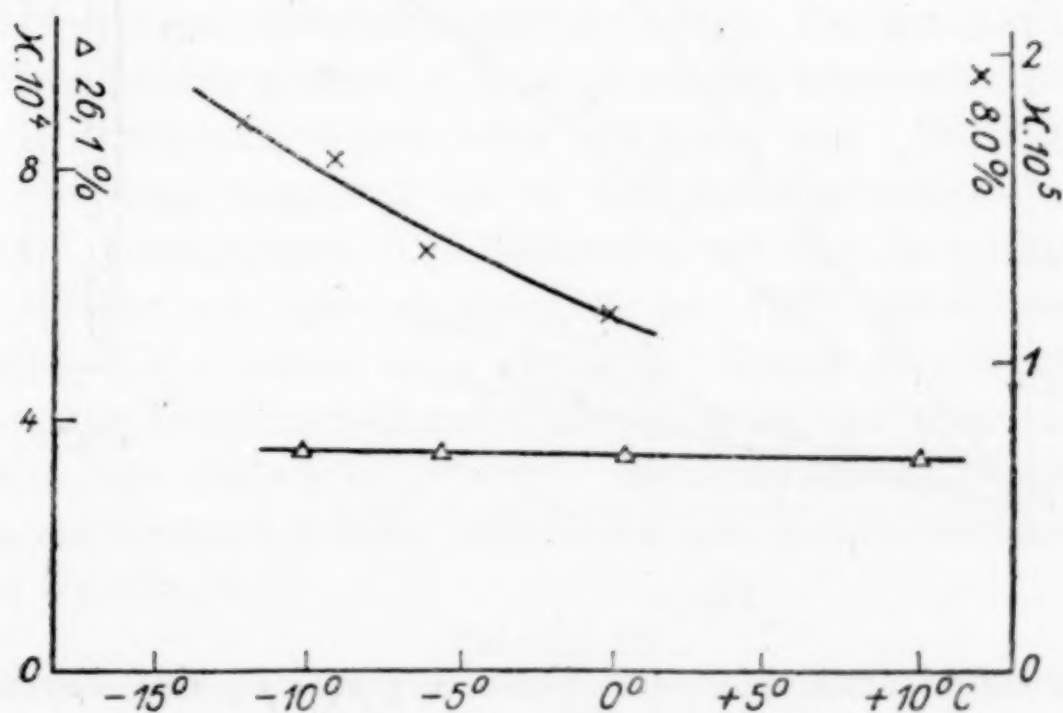


Fig. 7.

Wie aus Fig. 6 ersichtlich, weichen die Leitfähigkeitskurven beider Präparate nicht sehr wesentlich voneinander ab.

Die interessantesten Ergebnisse wurden bei der Untersuchung des Temperaturkoeffizienten gewonnen. Dieser bekommt tatsächlich bei kleinen Konzentrationen ein negatives Vorzeichen. Wahrscheinlich

liegt die Ursache im Zerfall des Komplexes, das analog dem von SCHÜTZENBERGER entdeckten, aber weniger stabil sein muß. Tabelle 9 und Fig. 7 geben zwei Temperaturkurven: eine für 8,7% und eine für 26% Äther im Brom. Für die 26%ige Lösung ist der Temperaturkoeffizient fast genau gleich Null.

Tabelle 9.

 $C_4H_8Cl_2O$ (8,7%).

Temp.:	0°	- 5°	- 9°	- 12°
$\alpha \cdot 10^5$:	1,15	1,39	1,65	1,70

 $C_4H_8Cl_2O$ (26%).

Temp.:	- 10°	- 5,5°	+ 0,5°	+ 10°	+ 18°
$\alpha \cdot 10^5$:	3,52	3,51	3,51	3,51	3,40

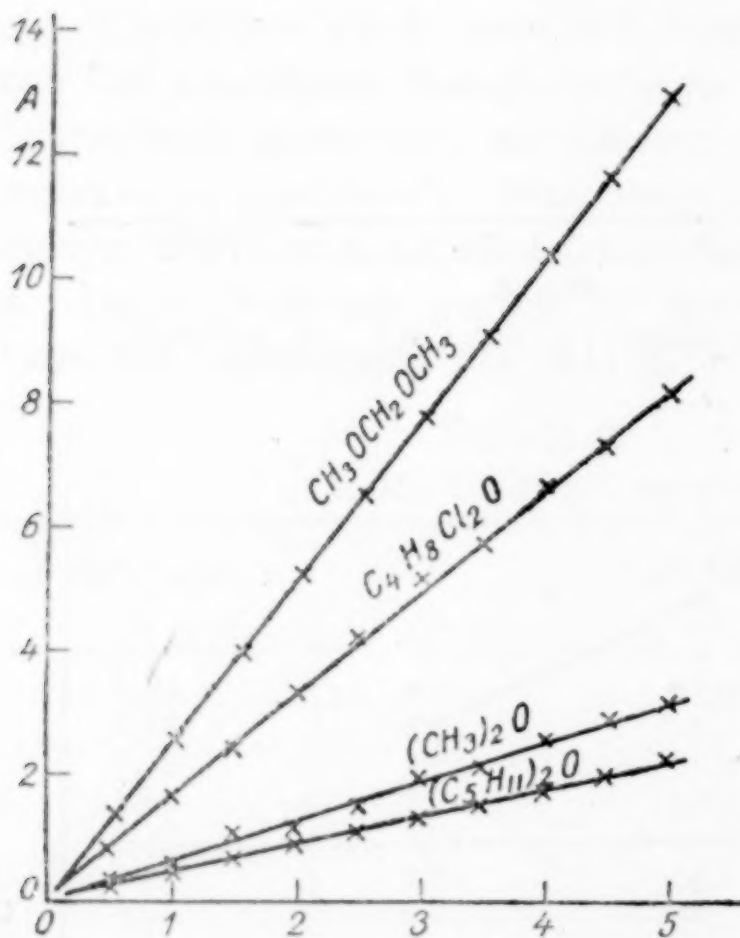


Fig. 8.



Fig. 9.

Es wurde auch hier ein Versuch gemacht, das Zersetzungspotential zu bestimmen; doch war das Ergebnis ebenso negativ wie mit den nichtchlorierten Äthern. Die Meßresultate sind in Fig. 8 graphisch dargestellt.

Zur vollständigeren Charakterisierung der untersuchten Lösungen schien nur eine sorgfältige Nachprüfung des FARADAY'schen Gesetzes wesentlich zu sein. Die Elektrolyse solcher Lösungen ist bis jetzt, soweit mir bekannt, noch von niemandem untersucht worden,

wenn man von den schon erwähnten Versuchen PLOTNIKOW's am SCHÜTZENBERGER'schen Komplex in Chloroformlösung absieht (die übrigens eine Übereinstimmung mit dem FARADAY'schen Gesetz ergaben).

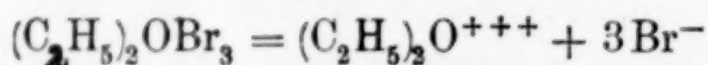
Zur Prüfung des FARADAY'schen Gesetzes habe ich vier Versuche nach BRUNER, mit Silberelektroden, ausgeführt. Das benutzte Gefäß ist aus Fig. 9 ersichtlich. Es ist aus dunklem Glas, um den Einfluß des Lichtes auf das Bromsilber zu eliminieren. Zum Verschuß dient ein eingeschliffener Stopfen mit zwei Glasröhrchen *b*, die mit Platinhäkchen *a* versehen sind. An diesen Häkchen werden die Elektroden aufgehängt. In die Röhrchen *b* wurde zur Herstellung des Kontakts Quecksilber eingegossen. Zuerst wurden die Elektroden ganz aus Silber gemacht; es zeigte sich aber sofort, daß der Kontakt zwischen Silber und Platin schlecht ist. Infolge der Bildung eines Überzuges aus Halogensilber fiel die Stromstärke ab; das war unbequem und machte die Ausführung des Versuchs unter konstanten Bedingungen unmöglich. Solange zum Versuch ganz aus Silber bestehende Elektroden benutzt wurden, stimmten die einzelnen Versuche nur bis auf 15–20% miteinander überein. Viel besser wurden die Ergebnisse, als an die Silberelektroden Platinhäkchen mit Silberlot angelötet wurden. Der Kontakt zwischen zwei Platindrähten zeichnet sich, im Gegensatz zum vorher erwähnten Platin-Silberkontakt, durch seine Konstanz aus. Die Elektrolyse wurde mit einer Spannung von 20 Volt und Stromstärke von etwa 0,03 Amp. durchgeführt. Die Elektroden mit dem Bromsilberniederschlag wurden mit Äther gewaschen, bei 150° getrocknet und in Ampullen aus dunklem Glas gewogen. Hinter dem Elektrolysengefäß wurde ein Silbercoulometer eingeschaltet, das genau nach den Angaben von OSTWALD-LUTHER¹⁾ zusammengestellt wurde. Die Ergebnisse der vier Versuche bei verschiedenen Konzentrationen finden sich in Tabelle 10.

Tabelle 10.

(C ₂ H ₅) ₂ O %	Es scheidet sich Brom (in g) aus		Im Coulo- meter (g Ag)	% gegenüber der theoret. Menge
	an der Anode	an der Kathode		
8,2	0,0507	0,0003	0,0638	105
12,2	0,0341	0,0001	0,0438	104
18,3	0,0492	0,0002	0,0673	97
20,1	0,0390	0,0002	0,0539	96

¹⁾ Phys.-chem. Messungen 1910.

Der Mittelwert aus den vier Bestimmungen beträgt 100,5% und zeigt deutlich genug, daß die Bromentwicklung an der Anode nach Maßgabe des FARADAY'schen Gesetzes erfolgt. Die an der Kathode erfolgende Bromabscheidung ist so gering, daß man sie ruhig vernachlässigen und die Gewichtszunahme der Kathode gleich Null setzen kann. Wahrscheinlich scheidet sich an der Kathode nur Äther, an der Anode nur Brom ab. Dadurch wird die Annahme gestützt, daß die Dissoziation nach dem Schema



erfolgt. McINTOSH widerspricht, wie bereits erwähnt, diesem Schema. Er meint, daß die Leitung durch Reaktionsprodukte des Broms und des Äthers besorgt wird. Mir scheint, daß dieser Einwand unberechtigt ist und wegfällt, wenn man die Leitfähigkeiten der Halogenwasserstoffe in Äther und des Äthers in Halogenwasserstoffen zum Vergleich heranzieht. Erstere wurde von KABLUKOW¹⁾ untersucht, der für HCl in Äther eine molekulare Leitfähigkeit von der Größenordnung 10^{-5} fand. Die zweite untersuchte McINTOSH und fand für Äther in HCl²⁾ eine molekulare Leitfähigkeit von 10^{-3} und in HJ³⁾ eine solche von 10^{-2} rez. Ohm. Die Äther geben dagegen in Brom eine Leitfähigkeit, die durch ganze Zahlen ausgedrückt wird. Wenn man noch hinzufügt, daß nach den Versuchen von W. A. PLOTNIKOW die Lösung von HBr in Brom überhaupt keine Leitfähigkeit zeigt, so wird die Vermutung McINTOSH's sehr unwahrscheinlich. Des weiteren ist der Temperaturkoeffizient für die Leitfähigkeit des HCl in Äther nach MALTBY⁴⁾ negativ, während alle von mir untersuchten Lösungen (mit Ausnahme derjenigen des Dichloräthyläthers) einen positiven Temperaturkoeffizienten zeigten. McINTOSH⁵⁾ führt zum Beweise seiner Behauptung den einen bereits erwähnten Versuch an. Er erklärt diesen Versuch damit, daß die Leitfähigkeit erst nach Ablauf der Reaktion zwischen Brom und Äther eintritt. Der Versuch von McINTOSH scheint uns sehr merkwürdig zu sein, da wir — W. A. PLOTNIKOW ebenso wie ich — einen gerade entgegengesetzten Effekt, d. h. die Abnahme der Leitfähigkeit mit der

¹⁾ *Z. phys. Chem.* 4 (1889), 43.

²⁾ *Z. phys. Chem.* 55 (1909), 443.

³⁾ *Proc. Roy. Soc. London* 73 (1904), 454.

⁴⁾ *Z. phys. Chem.* 18 (1895), 154.

⁵⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 33 (1911), 71.

Zeit, beobachtet hatten. Wahrscheinlich erklärt sich das Ergebnis von Mc INTOSH dadurch, daß der stromleitende Komplex bei der benutzten tiefen Temperatur nur langsam gebildet wird.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein einfacher Apparat beschrieben, der gestattet, die Konzentration der Lösung bei Leitfähigkeitsmessungen zu ändern, ohne den Apparat zu öffnen.

2. Es wurden die Leitfähigkeiten von Bromlösungen folgender Äther untersucht: Methyläther, Propyläther, Isoamyläther, Dichloräthyläther und Methylal. In der Äthylätherreihe sinkt die spez. Leitfähigkeit mit zunehmendem Molekulargewicht. Der Methyläther fällt aus der Reihe heraus, indem er schlechter leitet als alle übrigen Äther dieser Reihe. Am bequemsten für die Untersuchung ist Methylal; seine Leitfähigkeit ist derjenigen des Äthyläthers ähnlich, das Methylal hat aber den Vorzug, langsamer mit Brom zu reagieren.

3. Die Molekularleitfähigkeiten geben, in Abhängigkeit von der Konzentration, Kurven von einer Form, die für Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante charakteristisch ist.

4. Für alle untersuchten Systeme, mit Ausnahme der Lösung des Dichloräthyläthers, wächst die Leitfähigkeit schnell mit zunehmender Temperatur.

5. Der Dichloräthyläther, in dem der positive Charakter des Sauerstoffs geschwächt ist, leitet in Brom 100mal schlechter als der Äthyläther. Das geschieht wahrscheinlich infolge der abgeschwächten Neigung zur Komplexbildung. Dieselbe Ursache erklärt wahrscheinlich auch das Auftreten eines negativen Temperaturkoeffizienten.

6. In allen Fällen wird die Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung durch eine gerade Linie dargestellt, d. h. die Zersetzungsspannung fehlt ganz oder ist sehr klein.

7. Bei einer Elektrolyse mit Silberelektroden scheidet sich an der Anode Brom in einer dem FARADAY'schen Gesetz entsprechenden Menge ab, während die Kathode keine Gewichtszunahme zeigt.

8. Der Vergleich der Molekularleitfähigkeiten der Halogenwasserstoffe in Äther und des Äthers in Halogenwasserstoffen mit

derjenigen der untersuchten Äther in Brom zeigt (im Gegensatz zur Auffassung von McINTOSH), daß die Leitung am wahrscheinlichsten durch die Dissoziation des SCHÜTZENBERGER'schen Komplexes zu erklären sei.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um dem Akademiestmitglied W. A. PLOTNIKOW meinen Dank für seine Ratschläge bei der vorliegenden Arbeit auszusprechen.

Kiew, Physiko - Chemisches Laboratorium des Polytechnischen Instituts, Juli 1926.

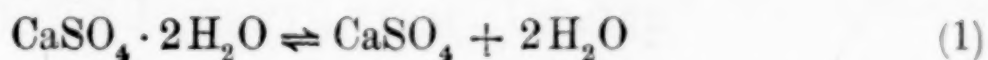
Bei der Redaktion eingegangen am 14. Februar 1927.

Über das Gleichgewicht zwischen den Hydraten des Calciumsulfats.

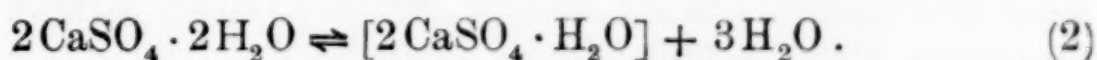
Von D. BALAREW.

Experimenteller Teil mit A. SPASSOW.

VAN'T HOFF hat zusammen mit E. F. ARMSTRONG, H. W. HINRICHSSEN, F. WEIGERT und G. JUST das Gleichgewicht zwischen den Hydraten des Calciumsulfats untersucht¹⁾ und durch direkte Ausmessungen festgestellt, daß bei 72° und unter dieser Temperatur die Wasserdampfspannung im System

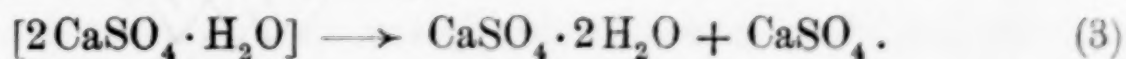


größer ist, als die Wasserdampfspannung bei entsprechenden Temperaturen im System



Daraus schließt VAN'T HOFF, daß im untersuchten Temperaturintervall unter 72° das Halbhydrat metastabil sein muß.

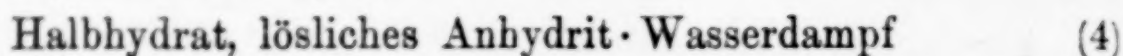
In der Tat beobachtet DONNAU, daß der teilweise entwässerte Gips (enthaltend noch 12% Wasser) bei 72° keine bestimmte Spannkraft des Wassers zeigt. Die Spannung des Systems steigt zuerst, nach 11 Tagen erreicht sie ihren maximalen Wert, und dann fängt sie an sich wieder zu senken. Diese Eigentümlichkeit erklärt VAN'T HOFF mit dem spontanen Zerfall des zuerst gebildeten Halbhydrats nach der Gleichung



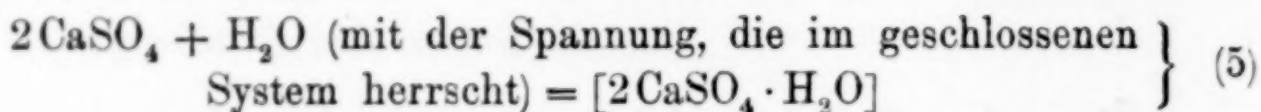
Im Einklang mit dieser Erklärung stellt VAN'T HOFF nach der Beobachtung von SAGER fest, daß Stuckgips beim Stehenlassen nach der Gleichung (3) zerfällt, wie auch die bekannte Tatsache, daß man in der Natur kein Halbhydrat findet.

¹⁾ Z. phys. Chem. 45 (1905), 257.

Ein spontaner Zerfall des Halbhydrats nach der Gleichung (3) wäre möglich, wenn das System



in dem in Frage kommenden Temperaturintervall kein Gleichgewichtssystem wäre, oder wenn die Regenerierung des Halbhydrats nach der Gleichung



thermodynamisch unmöglich wäre.

Es war nun von besonderem Interesse festzustellen, ob das System (4) ein Gleichgewichtssystem ist, und wenn das der Fall wäre, wie groß die Dampfspannung in demselben ist und wieviel feste Phasen an dem Gleichgewicht teilnehmen.

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß der Gang der Entwässerung des Halbhydrats beim Erhitzen nicht zeolithischer Natur ist, wie LINCK und JUNG angenommen haben²⁾, sondern daß bei einer Wasserdampfspannung von 23 mm über dem entwässerten Salz die Entwässerung bei $97 \pm 2^\circ$ anfängt und nach der Gleichung



dieselbe bei der gleichen Temperatur bis zu Ende geht. Ob aber die Systeme (4) bzw. (5) bzw. (6) Gleichgewichtssysteme sind, kann man auf Grund der in meiner obenerwähnten Arbeit angegebenen Resultate nicht mit Sicherheit schließen.

Die Untersuchungen wurden mit einem Apparat³⁾ ausgeführt, der eine Entwässerung bei verschiedenen Wasserdampfspannungen erlaubte. Die Resultate dieser Untersuchungen sind auf den Tabellen 1 und 2 angezeigt.

Aus diesen Resultaten folgt:

1. daß der Entwässerungsprozeß des Halbhydrats über 80° umkehrbar ist (siehe Nr. 3 und 4, 6 und 7);
2. daß über 80° das Halbhydrat nicht spontan zerfällt (siehe Nr. 1, 2, 7, 10 und andere Zahlen der Tabelle 1);
3. daß das entwässernde System monovariant ist (siehe Tabelle 2) und
4. daß im Gebiete unter 80° die Wasserdampfspannung im System unter 2 mm liegt.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 156 (1926), 258.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 137 (1924), 407.

³⁾ Z. anorg. Chem. 67 (1910), 234.

Tabelle 1.

Nr. der Reihe	Entwässerung im Luftstrom, durchgeleitet durch	Gewicht des Gipses	t in °	Dauer der Erhitzung in Stunden	Wasser- verlust in %	
1	62 % H_2SO_4 bei 20°	1,8807	77	72	15,51	
2			81	noch 48	15,43	
3			83	„ 24	16,84	
4			77	„ 72	16,35	
5			89	„ 36	19,18	
6	Wasser bei 20°	0,5482	112	4	20,38	
7			90	noch 48	15,56	
8	Wasser bei 50°	1,0670	150	4	20,43	
9		0,9557	110	3	15,53	
10		0,9540	98	9	15,38	
11		0,8055	125	noch 19	19,11	
12			119	12	18,23	
13	Wasser bei 70°	0,1159	156	4	20,51	
14		0,7859	132	5	15,23	
15		0,3763	126	8	15,59	
16		0,5359	136	noch 5	16,74	
17	Wasser bei 90°		143	1	15,62	
18			143	2	15,65	
19			152	noch 2	19,23	
20		0,1263	147	2	16,18	

Bei der Bildung des Halbhydrats muß 15,69% Wasser verloren werden.

Tabelle 2.

Wasserdampfspannung in mm	Entwässerungstemperatur in °
2,6	82 \pm 1
23	97 \pm 2
92	115 \pm 4
233	129 \pm 5
525	145 \pm 2

Angesichts dieser Versuchsergebnisse und bei dem so großen Unterschied in der Wasserdampfspannung in den Systemen (1) und (2) einerseits und (6) andererseits könnte man mit Sicherheit annehmen, daß der spontane Zerfall des Halbhydrats nach Gleichung (3) thermodynamisch unmöglich wäre, da das Halbhydrat sich nach dem Zerfall wieder gemäß Gleichung (5) regenerieren wird. Dieser Zerfall könnte möglich sein, wenn zwei Formen von löslichem Anhydrid existierten — α -löslicher Anhydrid, der um und unter 72° stabil ist und der vielleicht in keinem Gleichgewicht mit dem Halbhydrat stehen kann, und β -löslicher Anhydrit, stabil über 72° und im Gleichgewicht bleibend mit dem Halbhydrat.

Und tatsächlich entdeckt man ganz klar dilatometrisch mit Petroleum (es wurden drei Bestimmungen gemacht) unter Aufstieg und

Senkung der Temperatur bei 82° eine Umwandlung des α -löslichen Anhydrids in die β -Form bzw. umgekehrt unter Volumverminderung bzw. Volumvergrößerung.

Auch durch den Gang der Erhitzungs- bzw. Abkühlungskurve (Geschwindigkeit 1° pro Minute) kann die Umwandlung beider löslichen Anhydride ineinander um 82° entdeckt werden. Der α -lösliche Anhydrid geht bei Wärmeerzeugung in die β -Form über.

Die Widersprüche in der Literatur bezüglich der Kristallformen des löslichen Anhydrids stehen vielleicht im Zusammenhang mit der Existenz von zwei Formen.

Sofia, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1927.

Über neuartige Mischkristalle. III.¹⁾

Von D. BALAREW und G. KANDILAROW.

I. Durch Bestimmung des spezifischen Gewichts zweier BaSO_4 -Formen wurde festgestellt, daß die ganze Wassermenge in den BaSO_4 -Kristallen frei — mechanisch eingeschlossen — ist.

Da bei den bisherigen Bestimmungen des spezifischen Gewichts des BaSO_4 die Formen der Kristalle mikroskopisch nicht festgestellt sind, konnten wir dieselben für unsere Zwecke nicht ausnützen.

Es wurde mit Form 4 (II. Beitrag), die als reines BaSO_4 angenommen wurde (gibt bei Calcinierung einen Gewichtsverlust — H_2O und HCl — von etwa 0,08%), und mit einem durch Diffusionsmethode bei gewöhnlicher Temperatur gefällten BaSO_4 — Form 2 (II. Beitrag) — gearbeitet. Die letzte Form gibt bei Calcinierung 3,29% bzw. 3,28% Gewichtsverlust, sie enthält vor der Calcinierung 0,34%, nach der Calcinierung 0,29% Cl. Es enthält also das Präparat etwa 0,05% HCl , 0,85% BaCl_2 , 3,23% H_2O .

Es wurde ein gewöhnliches Pyknometer (ohne Thermometer) benutzt. Temp. 15° C. Die Luft wurde durch langes Evakuieren unter einer Glocke entfernt.

Die Form 4 hat ein spezifisches Gewicht von 4,498, 4,452, 4,466, im Mittel 4,472 gegeben.

Das durch Diffusionsmethode dargestellte Präparat hat als spezifisches Gewicht 4,072, 4,053, 4,066, im Mittel 4,064.

Die Resultate für das erste Präparat schwanken sehr, da bei der Arbeit eine große Zahl von feinen BaSO_4 -Kristallen im Wasser schwimmen und beim Entfernen der Luft von dem Pyknometer an den Wänden der Capillare des letzteren hängen bleiben.

Hat man das spezifische Gewicht des zweiten Präparats unter der Annahme ausgerechnet, daß das spezifische Gewicht des reinen BaSO_4 4,472 ist und daß die ganze Wassermenge (3,23%) frei ist,

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 156 (1926), 301; 162 (1927), 344.

so bekommt man das spezifische Gewicht 4,019. Der Unterschied beträgt um 1‰. Dieser Unterschied steht vielleicht im Zusammenhang auch mit dem Umstand, daß in der Tat die Capillaren des BaSO_4 nicht mit reinem Wasser, sondern mit einer Lösung von BaCl_2 und HCl gefüllt sind, die an den inneren Oberflächen des BaSO_4 adsorbiert sind.

II. GRIMM und seine Mitarbeiter haben festgestellt, je größer der Unterschied der Ionenabstände der Gitter des BaSO_4 von den Gittern der entsprechenden Permanganate ist, desto schwächer ist bei gleichen Bedingungen des Fällens der Niederschlag an rosa-gefärbten Massen und desto unbeständiger ist der letztere. Anderseits haben sie gefunden, daß die NaBr -Kristalle, die ein Gitter haben, das dem des PbS sehr nahe steht, sich regelmäßig auf der Oberfläche der PbS -Kristalle orientieren. Um diese drei GRIMM'schen Befunde vom Standpunkte der Adsorptionstheorie der Färbung der BaSO_4 -Kristalle zu erklären, müssen wir annehmen, daß zwischen der Adsorptionsstufe bzw. Art und Weise der Adsorption der verschiedenen Permanganate bzw. NaBr auf der Oberfläche der BaSO_4 - bzw. PbS -Kristalle, den Volumina, den Strukturen und den „Gittern“ der in Lösung befindlichen Permanganat- bzw. NaBr -Moleküle und den Strukturen, den Ionenabständen der Adsorbenten BaSO_4 bzw. PbS ein naher Zusammenhang existiert.

In der Hoffnung, Angaben zu finden, die diese Annahme zu unterstützen geeignet sind, haben wir folgende Untersuchungen ausgeführt.

Die Permanganate oxydieren HCl unter Chlorentwicklung. Die beobachtete Geschwindigkeit dieses Oxydationsprozesses ist in der Tat eine summarische Geschwindigkeit von den Geschwindigkeiten der einzelnen intermediären Phasen des Prozesses. Es war zu erwarten, daß die auf der Oberfläche des BaSO_4 adsorbierten Moleküle von Permanganat HCl durch eine andere intermediäre Phase oxydieren werden, als die, die in der Lösung schwimmend sind und also eine Veränderung der beobachteten Geschwindigkeit der Reaktion Permanganat- HCl bestimmen werden.

Es wurde mit normalen Lösungen von KMnO_4 , NaMnO_4 , $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$ und $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$, einer 2,5-normalen HCl und bei allen Versuchen mit ein und derselben Suspension von BaSO_4 gearbeitet. Zu 80 cm³ Permanganatlösung wurden zuerst 15 cm³ Wasser, dann 15 cm³ HCl hinzugefügt, und es wurde die dabei in 8 Minuten entwickelte Chlormenge bestimmt, die von einem Luftstrom mit kon-

stanter Geschwindigkeit fortgeleitet wurde. Das Cl wurde in KJ-Lösung aufgefangen und mit n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert. Die Versuche wurden dann wiederholt; aber jetzt wurde zu der entsprechenden Permanganatlösung anstatt 15 cm^3 Wasser 15 cm^3 Suspension (Form 4, I. Beitrag¹⁾, Durchmesser der kleinsten Teilchen $0,1-0,2\mu$) von BaSO_4 bzw. von Sand (Teilchen $0,1-0,2\mu$) hinzugefügt. Die Genauigkeit der von uns ausgewählten Arbeitsmethode war eine solche, daß die unter gleichen Bedingungen ausgeführten Bestimmungen eine Schwankung um $\pm 5\%$ geben.

Tabelle 1.

Die in je 8 Minuten entwickelte Cl-Menge in mg ausgedrückt.

	n- NaMnO_4 + n/5- H_2SO_4 ²⁾		n- KMnO_4 + n/5- H_2SO_4 ²⁾		n- $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$		n- $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$		n- NaMnO_4 + n/5- H_2SO_4 ²⁾		n- KMnO_4 + n/5- H_2SO_4 ²⁾	
	ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit
	BaSO_4		BaSO_4		BaSO_4		BaSO_4		Sand		Sand	
$t^\circ\text{C}$	17°	19°	17°	17°	18°	18°	18,5°	18,5°	17°	17°	17°	16°
ersten 8 Min.	4,3	3,5	4,3	3,1	3,9	3,4	—	1,7	6,4	3,7	4,3	2,8
zweiten 8 „	8	5,5	8,3	5,4	7	5,6	4,7	3,7	6,8	6,9	8,3	5
dritten 8 „	7,9	6,5	8,4	—	8,2	6,2	5,1	3,6	8	7,9	8,4	6,4
vierten 8 „	8,2	6,1	8,3	4,7	8,2	6,7	5,1	3,6	8	7,7	8,3	6,4
fünften 8 „	8,8	6,4	—	5,1	—	6,6	5	3,9	—	—	—	—
sechst. 8 „	8,2	—	—	4,8	—	—	—	—	—	—	—	—
Mittel: ³⁾	8,3	6,3	8,3	4,9	8,2	6,5	5,1	3,7	8	7,8	8,3	8,5
Unterschied: ⁴⁾	— 2		— 3,4		— 1,7		— 1,4		— 0,2		+ 0,2	

¹⁾ Einige Versuche mit Form 5 (I. Beitrag) haben gezeigt, daß deren Teilchen, wahrscheinlich wegen ihrer kleinen Oberfläche im Vergleich mit der Oberfläche der Form 4 (I. Beitrag), keinen meßbaren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion ausüben. Bei unserer Arbeitsmethode war die Benutzung außerordentlich großer Mengen von diesem Präparat unmöglich.

²⁾ Durch einige Versuche wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Oxydation der HCl durch KMnO_4 bzw. NaMnO_4 bei Anwesenheit oder Abwesenheit einer solchen H_2SO_4 -Menge fast dieselbe ist.

³⁾ Da bei der von uns gewählten Methode das entwickelte Cl_2 zuerst die Permanganatlösung sättigt, sind die für die ersten 16 Min. erhaltenen Resultate niedriger. Die Geschwindigkeit des Prozesses bleibt erst für die folgenden 50 Min. konstant. Darum sind bei dem Ausrechnen der mittleren Werte in der entsprechenden Kolonne die Zahlen der ersten zwei Reihen nicht mit in Rechnung gestellt.

⁴⁾ Nach der Reaktion entfärbt sich die BaSO_4 -Suspension beim Auswaschen mit Oxalschwefelsäure vollkommen. Also während der Dauer der Reaktion konnte das Permanganat nicht so tief in die Capillaren der BaSO_4 -Teilchen hineinkommen und eine Entfärbung unmöglich sein (siehe I. und II. Beitrag).

Aus den in der Tabelle 1 angegebenen Resultaten ersieht man,

1. daß die BaSO_4 -Suspension die Geschwindigkeit des Oxydationsprozesses Permanganat-HCl vermindert;

2. daß die BaSO_4 -Suspension in dem Fall keine Rolle einer chemisch unaktiven Suspension hat, da die Versuche mit Sand in der Grenze der Genauigkeit der Arbeitsmethode zeigen, daß das Vorhandensein dieser Suspension keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit des in Frage kommenden Prozesses ausübt;

3. die Verminderung der Geschwindigkeit des untersuchten Prozesses ist bei verschiedenen Permanganaten verschieden — am größten bei KMnO_4 . Diese Verschiedenheit kann man in dem Sinne deuten, daß das BaSO_4 verschiedene Permanganate verschieden — nach Stufe bzw. Art und Weise — adsorbiert.

Sofia, Institut der Universität für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1927.

Beitrag zur Kenntnis des Dreistoffsystems Kupfer–Aluminium–Mangan und seiner magnetischen Eigenschaften.

Von W. KRINGS und W. OSTMANN.

Mit 5 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Einleitung.

Über das Dreistoffsystem Kupfer–Aluminium–Mangan liegen bis heute keine systematischen thermischen und metallographischen Untersuchungen in der Literatur vor. Teiluntersuchungen sind jedoch mehrfach angestellt worden. Z. B. wurden die Legierungen der Kupfer- und Aluminiumecke untersucht, da sie technisches Interesse besitzen.¹⁾ Eine Arbeit von ROBERT J. ANDERSON²⁾ beschäftigt sich mit den manganreichen Legierungen der Aluminiumecke. Der Verfasser hält ein ternäres Eutektikum, bestehend aus einem aluminiumreichen Mischkristall, dem sog. η -Mischkristall des Diagramms Aluminium–Kupfer nach CURRY, den Verbindungen CuAl_2 und Al_3Mn für wahrscheinlich, da der quasibinäre Schnitt CuAl_2 – Al_3Mn zu Recht bestehen soll. Gleichzeitig bringt er Schliffbilder von DIX und LYON, welche diese Ansicht jedoch nicht bestätigen. Stets liegt der charakteristische Kristall Al_3Mn im Mischkristall bzw. im binären Eutektikum η -Mischkristall– CuAl_2 , ohne mit diesem ein ternäres Eutektikum zu bilden. Jedoch weist ANDERSON darauf hin, daß schnell abgekühlte Legierungen selten vollständige Gleichgewichte darstellen.

Weitere Untersuchungen rein physikalischer Natur liegen über das Gebiet von 0–33% Mangan und einem konstanten Aluminiumgehalt von etwa 12,5% vor. Dieses Gebiet umfaßt die ferromagnetischen „HEUSLER’schen Legierungen“, welche 1901 von HEUSLER entdeckt und seitdem Gegenstand zahlreicher, meist magnetischer

¹⁾ PORTEVIN u. LE CHATELIER, *Bericht Metallk.* 1924, 399.

²⁾ R. J. ANDERSON, *The Mineral Industrie During*. *Bericht Metallk.* 1924, 362.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 163.

Untersuchungen gewesen sind. Auf sie werden wir im letzten Teil dieser Arbeit noch zurückkommen.

Vorliegende Arbeit bringt thermische, mikrographische und magnetische Beobachtungen in diesem Dreistoffsystem, wobei besonderes Augenmerk darauf zu richten war, ob das Auftreten des Ferromagnetismus in Legierungen unmagnetischer Metalle mit den in diesen Legierungen auftretenden Phasen in Zusammenhang gebracht werden kann. Die thermische Untersuchung beschränkt sich im wesentlichen auf Ermittlung der Phasengleichgewichte in der Aluminiumecke, während sich die magnetische und metallographische Untersuchung mit den kupfer- und manganreichen Legierungen dieses Systems befaßt. Im folgenden wird nun zunächst über die drei binären Randsysteme des ternären Systems, darauf über dieses selbst und schließlich über die Messungen im ferromagnetischen Teilgebiet zu berichten sein.

Die binären Randsysteme.

Das Zweistoffsystem Aluminium–Kupfer besitzt nach Messungen von CURRY ein Diagramm, daß bei BORNEMANN: Die binären Metalllegierungen, Kap. 27, S. 26 wiedergegeben ist. Zur Orientierung über die hier auftretenden Phasen wurden 15 Schmelzen verschiedener Konzentrationen hergestellt und im Anschliff beobachtet. Die Verbindung CuAl_2 ist leicht durch ihre Form und Ätzbarkeit zu erkennen, während die Verbindung Cu_3Al wegen ihrer Löslichkeit für Aluminium und Kupfer metallographisch zwar erkannt, aber nach ihrer analytischen Zusammensetzung nicht genau definiert werden kann. Das bei 542° liegende Eutektikum zwischen CuAl_2 und dem η -Mischkristall konnten wir bei 67,4% Aluminium bestätigen.

Die Legierungen aus Kupfer und Mangan erstarren nach G. URASOW und A. RYKOWSKOW¹⁾, sowie R. SAHMEN²⁾ zu einer vollständigen Reihe von Mischkristallen mit einem Erstarrungsminimum von 865° und etwa 30% Mangan. Bei der Abkühlung der Kupfermangan-Vorlegierungen (siehe später) konnten wir eine starke Dilatation mit nachfolgender Kontraktion beobachten. Vielleicht steht diese Erscheinung im Zusammenhang mit den Beobachtungen von

¹⁾ Z. anorg. Chem. 57 (1908), 256.

²⁾ Z. anorg. Chem. 57 (1908), 23.

WESTGREN und PHRAGMÉN¹⁾, welche die Umwandlungen des Mangans kürzlich auf röntgenographischem Wege bestätigen konnten. Es erscheint nicht unmöglich, daß sich diese Umwandlungen des reinen Mangans bis in den manganreichen Teil des Systems Kupfer-Mangan bemerkbar machen.

Das System Aluminium-Mangan ist das am wenigsten erforschte. BORNEMANN²⁾ gibt das Diagramm von HINDRICHs wieder. Für die Mischungslücke von 12—44 % Mn, welche HINDRICHs in seinem Diagramm bei 980° angibt, wurde weder im Zweistoff- noch im Dreistoffsystem eine Bestätigung gefunden. Die Existenz der Verbindung Al_3Mn ist schon früher als fraglich hingestellt worden.³⁾ Aus den Untersuchungen im Dreistoffsystem ergab sich, daß der Verbindung, den „charakteristischen“ Nadeln BORNEMANN's, die Formel Al_4Mn zukommen muß. Das Eutektikum zwischen dieser Verbindung und Aluminium lag, wie wir in besonderen Zweistoffschmelzen feststellten, bei 649° und 3 % Mangan.

Die Apparatur.

Für die Untersuchungen standen zur Verfügung ein Heraeus-Ofen mit automatischem Temperaturregler, ein Kohlegrießofen von Ströhlein & Co., Düsseldorf, und ein TAMMANN'scher Kurzschlußofen. Für die hochschmelzenden manganhaltigen Legierungen wurden Hartporzellantiegel verwandt, für alle übrigen gewöhnliche Porzellantiegel benutzt. Die Schmelzen wogen, wenn nicht anders angegeben, 50 g und wurden im Stickstoffstrom geschmolzen.⁴⁾ Der Abbrand betrug weniger als 1 %. Die Abkühlungskurven wurden mit Platin-Rhodium-Thermoelementen in Quarzglasschutzrohr aufgenommen. Zur Eichung der Thermoelemente dienten die Schmelzpunkte von Blei, Aluminium und Kupfer. Die Elemente wurden während der Messungen mehrmals nachgeeicht. Die Ausgangsmaterialien waren reinstes Mangan und Aluminium von Merck-Darmstadt und Kahlbaum-Berlin. Das Elektrolytkupfer, sowie die Vorlegierung I mit 30 % Mangan, 0,5 % Eisen, Rest Kupfer, bezogen wir von der

¹⁾ Der Kristallaufbau des Mangans, *Z. Phys.* 33 (1925), 777.

²⁾ Siehe oben.

³⁾ Metallographisch hat man sie nicht ermitteln können, da bei keiner Konzentration die „charakteristischen Kristalle“ das ganze Gesichtsfeld ausfüllen, BORNEMANN, Die binären Metallegierungen.

⁴⁾ Vgl. TAMMANN und LEVIN, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 137. Über Mangan-eisenlegierungen.

Isabellenhütte in Dillenburg. Es ist dieselbe Vorlegierung, die auch HEUSLER zur Herstellung seiner magnetischen Legierungen verwendet. Als Ätzmittel bewährte sich für Legierungen der Kupferecke eine Lösung von Eisenchlorid in verdünnter Salzsäure, für die Aluminium- und Manganecke verdünnte Salpetersäure.

Die thermische Untersuchung.

Vor Beginn der eigentlichen Untersuchung wurden im Dreistoffsystem einige Schmelzen angefertigt, welche auf die Schnittpunkte je zweier möglicher quasibinärer Schnitte, die GUERTLER Klärkreuzpunkte¹⁾ nennt, gelegt wurden. Die Schmelzen 5, 7 und 9 erwiesen sich als Einphasensysteme, die Schmelze 3 als Zweiphasen-

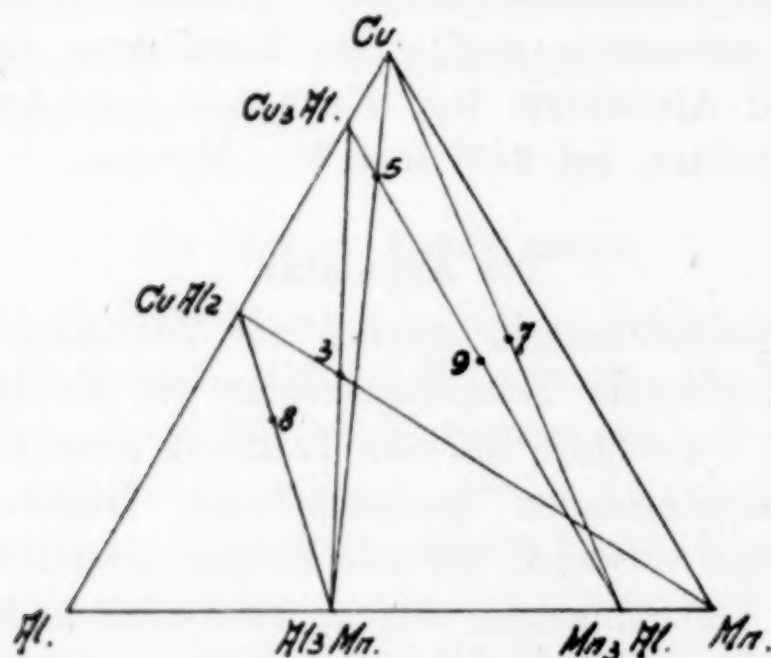


Fig. 1.

system, Schmelze 8 als Dreiphasensystem. Für Schmelze 3 scheint ein Schnitt CuAl_2 -ternärer manganreicher Mischkristall nicht unmöglich, jedoch ließ sich erstere Kristallart nicht mit Sicherheit erkennen, weil sie durch HNO_3 nicht mehr geschwärzt wurde, eine Reaktion, die sonst für diese Verbindung charakteristisch ist. Schmelze 8, die auf der Verbindungslinie CuAl_2 - Al_3Mn liegt, zeigt thermisch zwei Knicke und einen Haltepunkt, und im Anschliff drei Phasen. Das ist in einem Zweistoffsystem unmöglich. Der Schnitt CuAl_2 - Al_3Mn konnte demnach kein binärer Schnitt sein.

Nach diesen Vorversuchen wurden die endgültigen Schmelzen auf vier Schnitten angeordnet, welche, von der Aluminiumecke ausgehend, das Drei-, Zwei- und Einphasengebiet schneiden mußten.

¹⁾ Metall u. Erz 17 (1920), 192.

Es ergab sich dann der günstige Umstand, das Mangan als Kupfer-mangan-Vorlegierung in die Dreistoffschmelzen einführen zu können. Die verschiedenen Konzentrationen konnten dann in einfacher Weise durch Zusatz von Aluminium zu den entsprechenden Vorlegierungen hergestellt werden. Vorlegierung I bezogen wir von Herrn HEUSLER direkt. Vorlegierung II—IV wurde aus I durch Zusatz von Mangan bzw. Kupfer in Mengen von je 300 g im Tammannofen hergestellt. Sie hatten folgende Zusammensetzung:

Vorlegierung I .. 30⁰/₀ Mangan Vorlegierung II .. 53,5⁰/₀ Mangan
 „ III .. 70 „ „ „ IV .. 15 „ „

Tabelle 1.
Die Schmelzen des Systems Kupfer-Aluminium-Mangan.

Nr.	Al	Cu	Thermische Effekte				Nr.	Al	Cu	Thermische Effekte			
			primär	sek.	tert.	primär				sek.	tert.		
Anf.	Ende	Anf.	Ende										
3	36,2	42,8	910	—	—	—	37	12,8	73,8	980	963	—	—
5	12,5	78,8	998	—	*	—	38	26,3	62,3	885	845	—	—
7	7,0	51,0	737	—	*	—	39	41,4	49,4	814	—	*	—
8	50,6	34,6	875	—	—	—	40	50,0	42,1	760	—	571	538
9	13,59	46,35	982	907	*	—	41	62,0	32,0	747	—	553	537
10	4,8	66,5	905	877	—	—	42	81,0	16,0	663	—	576	539
11	9,0	63,6	928	906	—	—	44	49,2	44,8	723	—	553	539
12	13,0	60,8	930	911	—	—	45	51,1	39,9	800	—	579	—
13	16,6	58,3	930	902	—	—	47	55,0	29,3	858	—	*	—
14	22,6	54,0	938	880	—	—	49	60,3	15,5	913	—	—	—
15	30,6	48,5	932	845	—	—	51	52,2	37,0	784	—	561	537
17	42,8	40,0	885	—	730	—	52	71,0	23,0	613	—	548	540
19	70,3	20,4	780	—	561	540	53	67,0	26,0	641	—	544	532
20	80,0	14,0	734	—	605	538	55	13,7	35,0	—	—	—	—
21	18,6	43,5	979	903	—	—	56	14,2	10,8	—	—	—	—
22	31,4	36,7	982	880	*	—	57	67,4	32,6	542	—	—	—
23	40,6	31,7	969	—	837	*	58	67,4	29,6	538	—	—	—
24	47,8	27,9	951	—	659	—	60	54,3	31,9	862	—	584	—
25	57,6	22,7	891	—	580	—	61	53,0	35,0	840	—	580	—
26	67,8	17,2	847	—	554	537	62	52,0	37,5	819	—	578	—
27	80,0	10,3	795	—	622	537	63	51,2	40,0	803	—	580	—
28	13,6	25,8	1120	—	800	*	64	50,2	42,5	781	—	580	—
30	37,3	18,7	1068	—	857	—	65	49,3	45,0	761	—	579	—
31	46,2	16,2	1010	—	*	—	66	48,4	47,5	731	—	580	—
32	48,7	12,4	960	—	*	—	67	47,6	50,0	667	—	580	—
33	61,9	11,3	932	865	—	—	68	46,5	52,5	620	—	579	—
34	78,8	6,2	856	—	630	538	69	48,0	52,0	580	—	534	—
35	87,0	4,0	805	—	641	538	70	50,2	37,5	836	—	606	584
36	2,6	82,5	978	965	—	—	71	51,9	30,2	880	—	610	583

* Abkühlungskurve abgebrochen.

Tabelle 1 und Fig. 2 geben die Lage der einzelnen Schmelzen an. Den auf Millimeterpapier gezeichneten Abkühlungskurven wurden

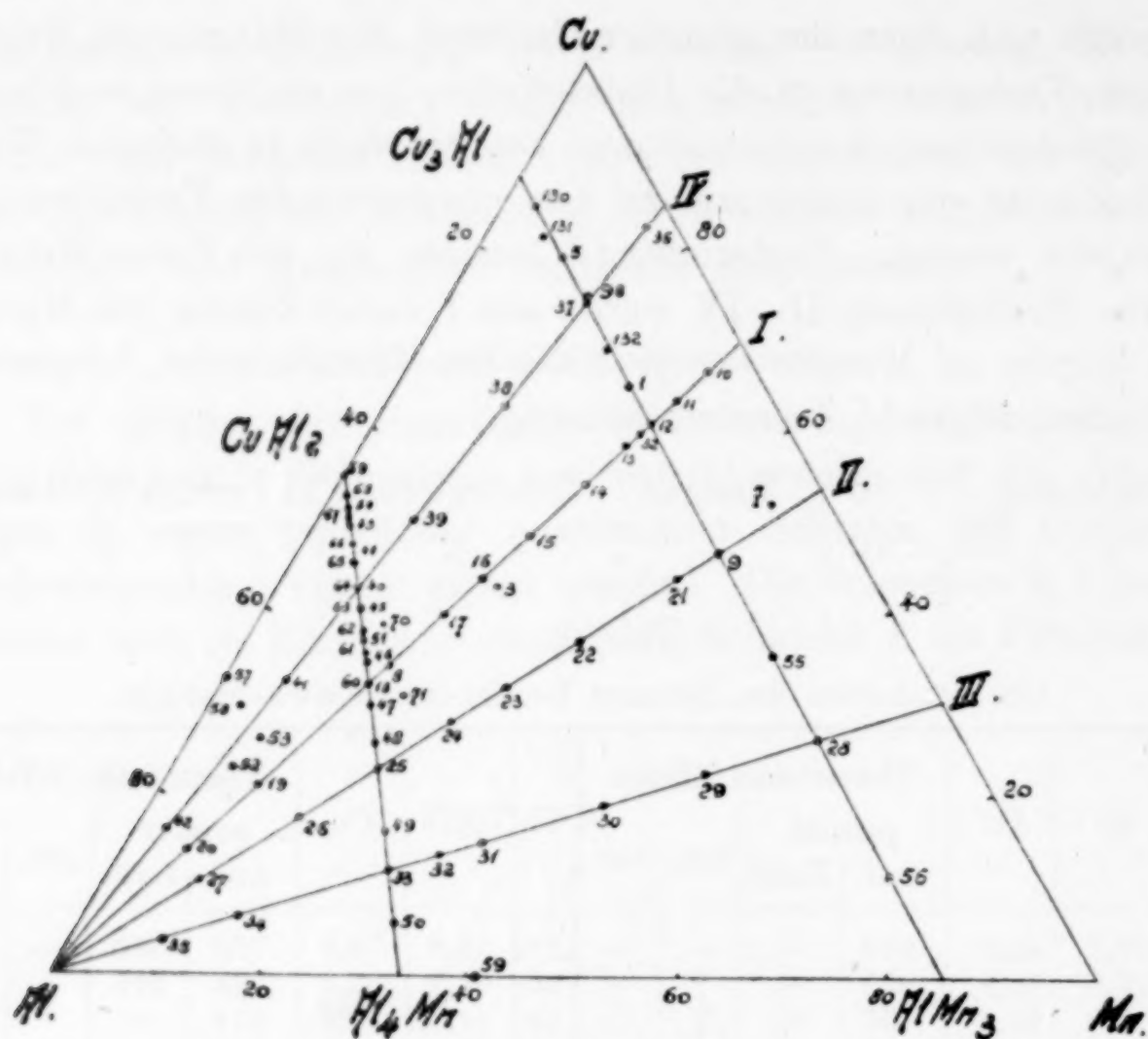


Fig. 2.

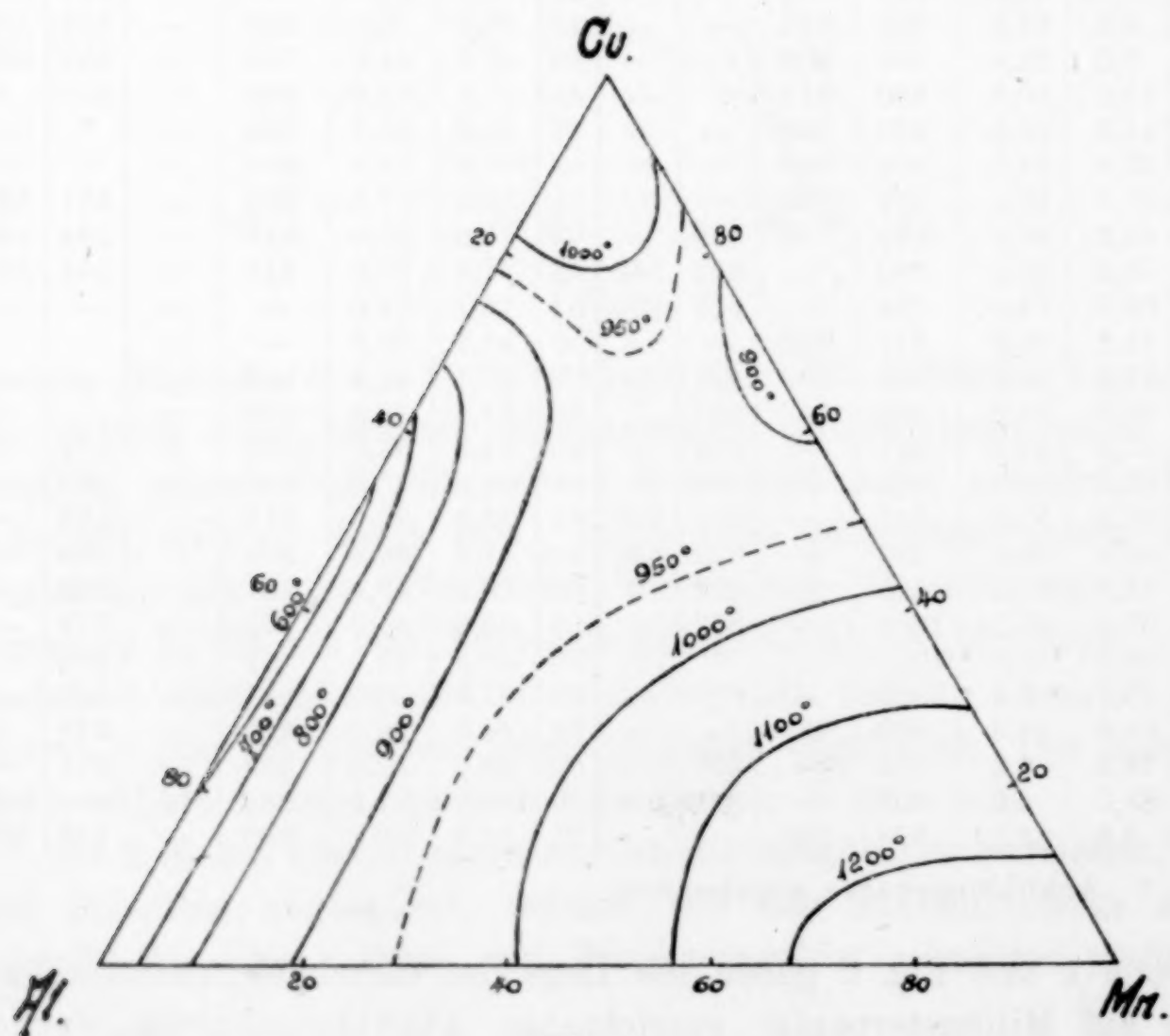


Fig. 3.

die Temperaturen der primären Kristallisation entnommen und aus diesen Werten die Fläche der primären Kristallisation, deren Projektion auf die Dreiecksebene Fig. 3 zeigt, konstruiert. Von der Kupfer- und Manganecke mäßig abfallend, bildet die Fläche der

Quasibinärer Schnitt $Al_4Mn - CuAl_2$.

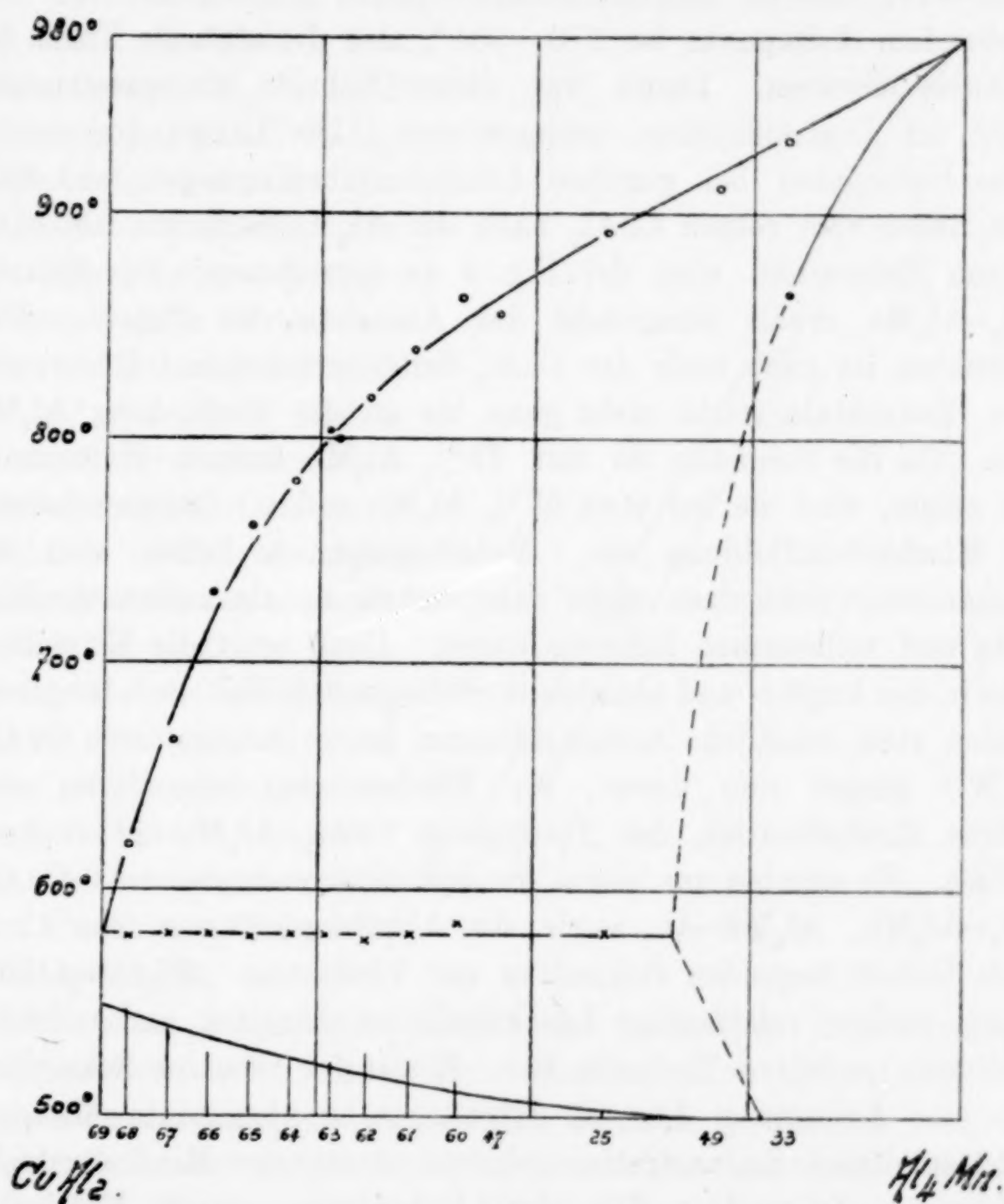


Fig. 4.

primären Kristallisation nahe der Kupferecke ein weites, fast ebenes Feld, welches nach der Aluminiamecke hin erst langsam, dann recht steil abfällt. Sie besitzt keine besonders ausgezeichneten Punkte, wie sie z. B. eine ternäre Verbindung hervorrufen würde.

Es wurde nun versucht, die den sekundären und tertiären thermischen Effekten der Abkühlungskurven zugrunde liegenden Vor-

gänge klarzustellen. Zunächst galt es festzustellen, ob ein quasi-binärer Schnitt von der Verbindung CuAl_2 nach der Aluminium-Manganseite hin verläuft. Nach den Vorversuchen konnte es Al_3Mn nicht sein. Eine andere Möglichkeit war $\text{CuAl}_2\text{--Al}_4\text{Mn}$. Die Möglichkeit der Verbindung Al_4Mn ist schon früher erörtert worden.¹⁾ Die Abkühlungskurven der auf diesem Schnitt angesetzten Schmelzen 25, 47—49, 60—68 zeigten sämtlich einen Knickpunkt mit abschließendem Haltepunkt bei $578\text{--}584^\circ$, also die einfache Form für ein Zweistoffsystem. Damit war dieser Schnitt als quasibinärer Schnitt im Dreistoffsystem nachgewiesen. Die Länge der eutektischen Haltezeiten bei gleichen Abkühlungsbedingungen und Einwagen nahm vom reinen CuAl_2 nach der Al_4Mn -Seite hin ab. Die relativen Haltezeiten sind der Fig. 4 zu entnehmen. Der Schnitt $\text{CuAl}_2\text{--Al}_4\text{Mn}$ erhält demgemäß das Aussehen der Fig. 4. Das Eutektikum ist ganz nach der CuAl_2 -Seite verschoben. Die eutektische Horizontale reicht nicht ganz bis an die Verbindung Al_4Mn heran. Da die Schmelze 33 mit 79% Al_4Mn keinen Haltepunkt mehr zeigte, wird sie bei etwa 67% Al_4Mn enden. Darüber hinaus liegt Mischkristallbildung vor. Metallographisch ließen sich die manganreichen Schmelzen nicht untersuchen, da sie außerordentlich spröde und vollkommen löcherig waren. Doch zeigt die Kristallart Al_4Mn in den kupfer- und aluminiumreicheren Schliffen nach längerem Erhitzen stets reichliche Ausscheidungen des primär gelösten CuAl_2 .

Wir gingen nun daran, die Flächen der sekundären und tertiären Kristallisation des Teilsystems $\text{CuAl}_2\text{--Al}_4\text{Mn--Al}$ zu konstruieren. Es standen uns hierzu die drei binären Systeme Al--CuAl_2 , $\text{CuAl}_2\text{--Al}_4\text{Mn}$, $\text{Al}_4\text{Mn--Al}$, sowie die Abkühlungskurven von 12 in diesem Gebiet liegenden Schmelzen zur Verfügung. Alle drei Diagramme stellen vollständige Löslichkeit im flüssigen und teilweise Löslichkeit im festen Zustande dar. Keine der ternären Schmelzen zeigte eine Andeutung der von HINDRICHs in Aluminium-Manganschmelzen dieses Konzentrationsgebietes vermuteten Mischungslücke im flüssigen Zustande. Alle drei Diagramme zeigen Eutektika. Die Erstarrungsvorgänge im Dreistoffgebiet, insbesondere die Ermittlung der Lage des ternären Eutektikums lassen sich nach den von SAHMEN und VEGESACK²⁾ angegebenen Regeln bestimmen. Die

¹⁾ GUILLET, *Compt. rend.* 134 (1902), 236: Mn_2Al_3 , MnAl_3 , MnAl_4 . Lit. vgl. HAUPT, Diss. Marburg 1903: Über die ferromagnetischen Eigenschaften von Legierungen unmagnetischer Metalle.

²⁾ *Z. phys. Chem.* 59 (1907), 257.

vier Schnitte durch das ternäre Teildiagramm $\text{Al}-\text{CuAl}_2-\text{Al}_4\text{Mn}$ verlaufen sämtlich durch das Gebiet primärer Ausscheidung von Al_4Mn . Es läßt sich daher aus diesen Schnitten nur eine der drei Geraden ermitteln, deren Schnittpunkt das ternäre Eutektikum darstellt. Jedoch zeigte Schmelze 58, welche mit 67,4% Al und 3% Mn auf dieser Geraden liegt, nur einen Haltepunkt. Sie fällt daher mit dem eutektischen Punkt zusammen. Fig. 5 zeigt das demgemäß entworfene ternäre Diagramm. Im Feld I kristallisiert primär Al_4Mn , in II Aluminium und in III CuAl_2 . Sodann folgt jedesmal die sekundäre Kristallisation der drei univarianten Gleichgewichte, welche in dem ternären eutektischen Punkt bei 538° ihr Ende findet. Um uns zu vergewissern, daß der Schnitt $\text{Al}_3\text{Mn}-\text{CuAl}_2$ sich tatsächlich nicht quasibinär verhält, untersuchten wir noch Schmelze 70 und 71. Beide zeigten, wie die zu Anfang erwähnte Schmelze 8, zwei Knicke mit darauffolgendem Haltepunkt bei 584°, also 46° höher, als der ternäre eutektische Punkt im Teilgebiet $\text{Al}-\text{CuAl}_2-\text{Al}_4\text{Mn}$.

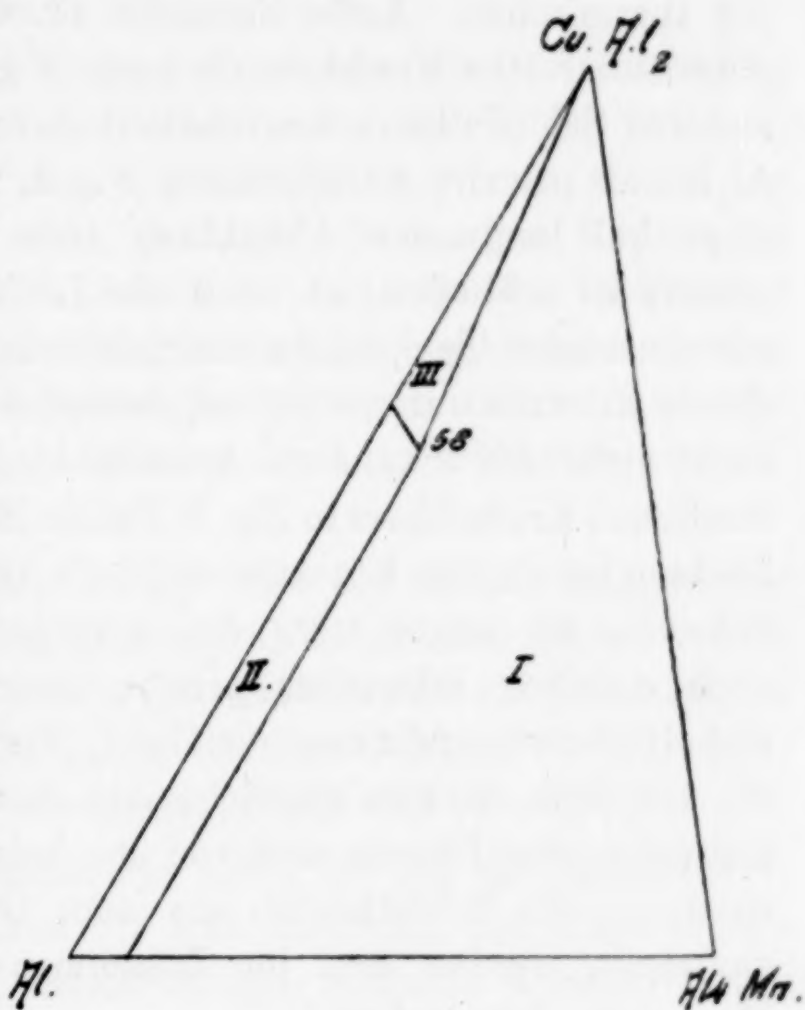


Fig. 5.

Die später mitgeteilten Schliffbilder bestätigten diesen Schluß. Die Schmelzen, welche über diese Konzentration hinaus nach der Manganecke hin liegen, zeigen zwei Schichten, mischen sich im flüssigen Zustande unvollständig und zerfallen im festen Zustande nach einigen Wochen zu feinem Pulver. Nach der Kupferecke hin schließt sich die Mischungslücke im flüssigen Zustand. In den erkalteten Schmelzen lassen sich zwei Kristallarten erkennen. Dieses Gebiet ist in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht worden. Über den möglichen Schnitt $\text{Cu}_3\text{Al}-\text{AlMn}_3$ hinaus erstarren die Legierungen zu homogenen ternären Mischkristallen.

In Übereinstimmung hiermit zeigen die Abkühlungskurven ein Intervall. In der Manganecke beobachteten wir bei Schmelze 28

einen zweiten thermischen Effekt bei 800° , der sich wohl auf den auch metallographisch beobachteten Zerfall des Mischkristalls zurückführen läßt. Da das reine AlMn_3 bei 1044° zerfällt, wird dieser Zerfall mit steigendem Kupfergehalt des $\text{Cu}_3\text{Al}-\text{AlMn}_3$ -Mischkristalls erniedrigt.

Die metallographische Untersuchung.

Die metallographische Untersuchung bestätigte die Ergebnisse der thermischen. Außer Schmelze 42, welche primär ausgeschiedene, aluminiumreiche Mischkristalle zeigt (Fig. 1, Taf. 1), sieht man in allen anderen Schliffbildern den charakteristischen nadelförmigen Kristall Al_4Mn als primäre Ausscheidung (Fig. 2, Taf. 1). Die Kristallart Al_4Mn zeigt bei langsamer Abkühlung stets Ausscheidungen von CuAl_2 , woraus zu schließen ist, daß die Löslichkeit von CuAl_2 in Al_4Mn mit sinkender Temperatur beträchtlich abnimmt. Wenn die Menge dieses Kristalls nur gering ist, behindert seine primäre Ausscheidung nicht mehr die sekundäre Ausscheidung von CuAl_2 in seiner eigentümlichen Kristallform in Fig. 3, Taf. 1. Zum Vergleich sei dieselbe Verbindung im binären Eutektikum $\text{Al}-\text{CuAl}_2$ angeführt (Fig. 4, Taf. 1). Die Schmelze 68 zeigte trotz des geringen Al_4Mn -Gehaltes von $2,9\%$ noch deutlich erkennbar primär ausgeschiedenes Al_4Mn in einer einheitlichen Grundmasse von CuAl_2 (Fig. 5, Taf. 1). Schmelze 70 zeigt ein von dem vorigen abweichendes Aussehen. Über die hier auftretenden drei Phasen sind von uns keine Untersuchungen angestellt worden. Die Schliffbilder aus dem Gebiet der magnetischen Legierungen werden erst im Zusammenhang mit den magnetischen Messungen besprochen.

Das magnetische Teilgebiet des Systems Kupfer—Aluminium—Mangan. Bisherige Versuche und Ergebnisse an Heusler'schen Legierungen.

Durch Zufall stellte HEUSLER¹⁾ im Jahre 1901 an Mangan-Zinnlegierungen zum ersten Male fest, daß Legierungen aus schwach magnetisierbaren bzw. unmagnetischen Metallen ferromagnetische Eigenschaften annehmen können. Durch diese Entdeckung veranlaßte Versuche von HEUSLER, STARK und HAUPT²⁾ ergaben, daß Legierungen des Mangans besonders mit dreiwertigen Metallen wie Aluminium, Arsen, Antimon, Wismut und Bor stark ferromagnetische

¹⁾ Schriften d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. z. Marburg, Bd. 13, Abh. 5, S. 237—300.

²⁾ Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903), 219—32.

Eigenschaften annehmen können, und daß diese bei den Aluminium-Mangan-Bronzen am stärksten sind. Diese interessante Entdeckung weckte zunächst das Interesse der Physiker und späterhin auch der Chemiker und veranlaßte zu ausgedehnten Untersuchungen an diesen merkwürdigen Legierungen. Es würde zu weit führen, auf diese Arbeiten einzugehen, zumal schon häufig über sie referiert worden ist. Es seien deshalb nur kurz die Ergebnisse zusammengefaßt, von denen diese Arbeit ausgegangen ist.

1. Die stärkste Magnetisierbarkeit weisen die HEUSLER'schen Aluminium-Manganbronzen auf, welche durch Legieren des 30⁰/₀igen Mangankupfers mit Aluminium hergestellt werden, wenn der Aluminiumgehalt etwa 12—13⁰/₀ beträgt. Nach der Kupferecke erstreckt sich das magnetische Gebiet bis nahe an die Verbindung Cu_3Al heran, nach der Manganecke hin sind die Legierungen „wegen ihrer unerhörten Härte und Sprödigkeit“¹⁾ noch nicht untersucht worden. Ein kleiner Bleizusatz (kleiner als 1⁰/₀) erhöht die magnetischen Eigenschaften bedeutend.

2. Verfolgt man Gerade, welche von der Kupfermanganseite nach der Aluminiumecke hin gezogen sind, so überschreitet man Maxima der Magnetisierung, welche jedesmal bei 12—13⁰/₀ Aluminium liegen. Die Kammlinie dieses „magnetischen Gebirges“²⁾ liegt demnach bei einem konstanten Aluminiumgehalt von 12—13⁰/₀.

3. Ein geringer Eisengehalt bis 1,2⁰/₀ ist auf die Magnetisierbarkeit ohne Einfluß und kann für das Auftreten des Magnetismus in diesen Legierungen nicht verantwortlich gemacht werden.

4. Die Proben befinden sich nach dem Abkühlen in einem Zustand labilen Gleichgewichts und zeigen in ihrem magnetischen Verhalten eine geradezu enorme Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte. Der Gleichgewichtszustand kann durch mehrtägiges Altern bei 140° erreicht werden. In diesem Zustand weisen die HEUSLER'schen Legierungen die höchste Magnetisierbarkeit auf. Zwischen 200 und 300° besitzen sie einen Umwandlungspunkt, bei dem der Magnetismus verschwindet.

5. Entstehen und Verschwinden des Magnetismus sind reversible Vorgänge.

¹⁾ W. PREUSSER, Diss. Über d. Abhängigkeit der magn. Eigenschaften der HEUSLER'schen Aluminium-Manganbronzen von ihrer chem. Zusammensetzung. Marburg 1908.

²⁾ O. v. AUWERS, Über HEUSLER'sche Leg., *Z. anorg. Chem.* 108 (1919), 49.

6. Dilatometrische Messungen¹⁾ ergaben beim Erhitzen unterhalb des magnetischen Umwandlungspunktes geringe anomale Kontraktion und beim Abkühlen geringe anomale Dilatation. Der Umwandlungspunkt selbst gibt sich durch bedeutende anomale Dilatation beim Erhitzen zu erkennen. Die Abkühlung ist dann stets mit einer bleibenden Volumenvergrößerung verbunden.

7. Abkühlen der Legierungen in einem starken magnetischen Feld ist auf die Entstehung der magnetischen Eigenschaften ohne jeden Einfluß.²⁾

8. Das Auftreten des Magnetismus erklärt HEUSLER so, „daß in der Verbindung Cu_3Al Kupfer durch Mangan isomorph ersetzt werden kann, so daß Verbindungen $(\text{AlM}_3)_x$ existieren, worin M_3 eine isomorphe Mischung von Mangan und Kupfer ist, von wechselndem Mangangehalt, aber derart, daß auf ein Aluminiumatom stets drei Atome der beiden anderen Metalle entfallen. Ob dabei der Magnetismus an die einzelne Molekel (AlM_3) gebunden ist oder erst an Komplexe $(\text{AlM}_3)_x$ oder Kristallgitter, ist bis heute noch eine offene Frage. Nach dieser Hypothese bezeichnet die Gipfelinie des oben erwähnten magnetischen Gebirges die Lage der Verbindungen AlM_3 und es erscheint natürlich, daß für gleichen Mangangehalt bei wechselndem Aluminiumgehalt das Maximum der Magnetisierung der chemischen Verbindung entspricht.“³⁾

Für eine metallographische Untersuchung dieser magnetischen Legierungen lassen sich aus obigen 8 Punkten etwa folgende Schlüsse ziehen.

Zu 1. Die HEUSLER'schen Legierungen liegen in einem Gebiet, in dem die Dreistoffschmelzen nach der thermischen Untersuchung primär zu einer ununterbrochenen Reihe von ternären Mischkristallen erstarren. Und zwar liegt die höchste Mangetisierbarkeit im Erstarrungsminimum dieser Mischkristallreihe.

Zu 2. Die Lage der Kammlinie des magnetischen Gebirges fällt mit der Richtung des Schnittes $\text{Cu}_3\text{Al}-\text{AlMn}_3$ zusammen und

¹⁾ E. TAKE, Alterungs- u. Umwandlungsstudien an HEUSL. ferromagnetischen Aluminium-Manganbronzen, insbes. an Schmiedebronzen. Abhandl. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Bd. 8, Berlin 1911. Derselbe: *Verh. d. Dtsch. Phys. Ges.* Bd. 12, 1059—84. 1910 u. *Naturw. Rundschau* 26 (1911), 505—508.

²⁾ P. ASTEROTH, Der Einfluß der therm. u. mech. Vorgesch. auf die magnet. Eigenschaften HEUSLER'scher Leg. Diss. Marburg 1907.

³⁾ W. PREUSSER, l. c. und O. v. AUWERS, l. c.

legt die Vermutung nahe, daß dieser Schnitt für das Auftreten des Magnetismus verantwortlich zu machen ist.

Zu 3. Dieses Ergebnis erscheint verständlich, wenn man bedenkt, daß Eisen von Mangan und Kupfer in diesen Mengen vollständig in fester Lösung aufgenommen wird. Das Eisen geht somit in den Kupfermangan-Mischkristall ein und kann jedenfalls als α -Eisenphase nicht mehr magnetisch wirken.

Zu 4. Diese Tatsachen deuten darauf hin, daß die magnetische Umwandlung durch eine Änderung des Phasengleichgewichts im festen Zustand bedingt ist, ähnlich dem Zerfall der Mischkristalle im Eisenkohlenstoffdiagramm. Auch hier besteht eine enorme Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der thermischen Vorgeschichte.

Zu 5—7. Diese Punkte stehen mit obigem nicht im Widerspruch.

Zu 8. HEUSLER nimmt eine Kristallart vom Typus $(AlM_3)_x$ an, wobei nicht entschieden wird, ob AlM_3 eine Verbindung singulärer oder ein Mischkristall variabler Zusammensetzung sein soll, bei denen nur die Bedingung gewahrt wird, daß auf ein Atom Aluminium 3 Atome (Mangan + Kupfer) entfallen. Eine Verbindung ist nach dem thermischen und metallographischen Befund unwahrscheinlich. Die Möglichkeit eines Mischkristalls erscheint wahrscheinlicher, steht jedoch nicht gut im Einklang mit folgender Erscheinung, welche beim Zusammenschmelzen dieser Legierungen stets beobachtet wurde. Wenn die Kupfermangan-Vorlegierungen mit dem schon flüssigen Aluminium in Reaktion traten, erfolgte eine bedeutende Wärmeentwicklung, die nach der $AlMn_3$ -Seite hin an Heftigkeit zunahm. Die Schmelzen 56 und 29 wurden durch diese Wärmeentwicklung zur Weißglut erhitzt, so daß der Aufhängedraht aus weichem Eisen durchschmolz und die Tiegel mit Inhalt zu Boden fielen. Die Temperatur war durch diese Reaktion um etwa 400° von 1200° auf 1600° emporgeschneilt. Eine Mischkristallbildung pflegt im allgemeinen von einer derartigen Wärmeentwicklung nicht begleitet zu sein.

Die magnetischen und metallographischen Parallelversuche.

Wir versuchten nun zunächst einmal die Frage zu entscheiden, ob sich die Magnetisierbarkeit der HEUSLER'schen Legierungen über den Mangangehalt von 30% hinaus fortsetzt und ob die Richtung der maximalen Magnetisierung auch über diesen Mangangehalt hinaus

mit der Richtung des Schnittes $\text{Cu}_3\text{Al}-\text{AlMn}_3$ zusammenfällt. Wir näherten daher die Schmelzen 9 und 28, welche auf diesem Schnitte liegen, einer Magnetnadel und fanden, daß die Nadel abgelenkt wurde. Demnach zeigten auch diese Legierungen magnetische Eigenschaften und es war von großem Interesse, ihr magnetisches Verhalten in Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte zu untersuchen und mit dem der bekannten HEUSLER'schen Legierungen zu vergleichen. Zu diesem Zweck stellten wir eine Reihe neuer, auf dem Schnitt $\text{Cu}_3\text{Al}-\text{AlMn}_3$ liegender Schmelzen her, welche die für quantitative Messungen geeignete Stabform besaßen. Diese wurden gemeinsam mit den aus früheren magnetischen Messungen vorhandenen Proben auf bestimmte Temperatur erhitzt, bei dieser Temperatur gealtert und ihr Gleichgewichtszustand bei den betreffenden Temperaturen durch Abschrecken in Wasser fixiert. Die so behandelten Legierungen wurden dann in dem gleichen Zustande einer magnetischen und metallographischen Untersuchung unterworfen. Bei dieser Art der Untersuchung mußte sich die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Art der Alterung zu erkennen geben und es mußte sich auch zeigen, ob das Auftreten bzw. Verschwinden der magnetischen Eigenschaften durch eine Phasenänderung im physikalisch-chemischen Sinne bedingt ist.

Die Herstellung der hochmanganhaltigen Bronzen bereitete wegen ihrer großen Härte und Sprödigkeit sowie ihrer Neigung zur Lunkerbildung erhebliche Schwierigkeiten. Es war uns unmöglich, im Tammannofen in einem Kohle- bzw. Porzellanrohr von 1,5 cm Durchmesser in der ersten Schmelze vollkommen fehlerfreie homogene Proben herzustellen, wie sie für quantitative magnetische Messungen benötigt werden. Diese wird man nur durch Umgießen größerer Mengen Metalls in eine Form mit genügend großem, verlorenem Kopf erhalten können. Bei den geringen Metallmengen und einer Gießtemperatur dieser Legierungen von über 1000° war mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln an ein Umgießen nicht zu denken. Dazu kam, daß sich diese Legierungen nur auf der Schmirgelscheibe bearbeiten ließen, wobei sie wegen ihrer Sprödigkeit leicht zu Bruch gingen. Im folgenden sind daher alle magnetischen Messungen wegen der verschiedenen Abmessungen der Probekörper und zum Teil auch wegen ihrer Inhomogenität nur qualitativ zu bewerten. Es lassen sich wohl die Werte einer einzelnen Probe miteinander, aber nicht der einzelnen Proben untereinander vergleichen. Aus demselben Grunde nahmen wir auch keine Umrechnung in absolute

Werte vor. Für die Abhängigkeit der magnetischen Induktion B von der Feldstärke H erhielten wir demnach eine Abhängigkeit der im Fernrohr beobachteten Ausschläge in Skalenteilen von den das magnetische Feld erzeugenden Stromstärken. Diese Art der Darstellung glaubten wir um so eher wählen zu können, als genaue nach der magnetometrischen Methode erhaltene Angaben über die HEUSLER'schen Legierungen bereits vorliegen: Die Sättigung der Magnetisierung der besten HEUSLER'schen Legierungen beträgt nach GÜMLICH¹⁾ etwa ein Drittel derjenigen von Elektrolyteisen.

Für unsere Messungen wählten wir die ballistische Methode.²⁾ Wie bekannt, mißt diese Methode den durch die Änderung einer bekannten Feldstärke in einer Sekundärspule erzeugten Induktionsstrom, welcher ein ballistisches Galvanometer zum Ausschlag bringt. Die Schwingungsdauer des ballistischen Galvanometers betrug 30 Sekunden. Die Proben wurden vor jeder Untersuchung entmagnetisiert. Über die Zusammensetzung der Proben gibt Tabelle 2 und Figur 2 Auskunft. Tabelle 2 enthält 10 Legierungen, von denen vier von uns, die übrigen von PREUSSER, TAKE und HAUPT hergestellt wurden. Sie liegen sämtlich auf dem Schnitt $\text{Cu}_3\text{Al}-\text{AlMn}_3$.

Tabelle 2.

Nr.	Mn	Al	Hersteller	Länge in cm	Durchmesser in cm
130	3,3	12,6	PREUSSER	7,0	0,71
131	6,0	12,3	"	7,3	0,72
98	12,3	13,0	"	6,1	1,3
132	18,5	13,4	"	7,5	0,9
1	22,1	12,3	TAKE	5,35	0,66
32	26,5	14,6	HAUPT	6,3	0,78
9a	40,2	13,59	OSTMANN	6,73	1,195
55	51,3	13,7	"	4,55	0,807
28	60,6	13,6	"	6,74	1,132
56	75,0	14,2	"	6,2	0,935

Tabelle 3.

Alterungstemp.	Dauer d. Alterung	Gealtert in
900 °	eine halbe Stunde	Heraeusofen
600	2 Stunden	" "
400	8 "	" "
304	24 "	siedendem Diphenylamin
210	72 "	" Naphthalin
140	144 "	" Xylol

¹⁾ GÜMLICH, Magnetische Messungen, Braunschweig 1918.

²⁾ GÜMLICH, l. c.

Tabelle 4.

Nr.	Al	Mn	Sättigung der Magnetisierung (Amp.) ¹⁾						Remanenz (Skalenteile)						Koerzitivkraft (Amp.)					
			900°	600°	400°	304°	210°	140°	900°	600°	400°	304°	210°	140°	900°	600°	400°	304°	210°	140°
130	12,6	3,3	—	—	—	1,2	4,8	5,5	—	—	—	2,5	4,0	5,2	—	—	—	0,15	0,2	0,2
131	13,2	6,0	—	—	—	0,7	6,5	7,5	—	—	—	1,5	0,0	1,1	—	—	—	0,1	0	1,5
98	12,3	13,0	beim Abschrecken zersprungen						—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
132	13,4	18,5	—	4,5	6,5	9,0	8,5	9,0	—	30,6	71,5	15,3	13,9	11,2	—	0,35	1,1	0,9	0,5	0,5
1	12,3	22,5	4,0	6,0	8,0	10,0	10,0	10,0	1,4	5,0	11,0	19,0	15,5	28,0	0,82	?	0,70	1,12	0,7	1,3
32	14,6	26,5	6,0	7,0	8,5	9,5	10,0	10,0	37,1	9,0	10,8	3,2	5,3	0,0	0,54	0,66	1,0	0,32	0,4	0
9a	13,6	40,1	10	6,0	5,5	5,0	5,0	5,0	46,0	5,5	1,0	33,0	2,1	1,3	1,0	0,43	0,2	0,48	0,2	0,1
55	13,7	51,3	5,0	2,0	1,5	1,5	1,0	—	4,4	2,8	0,5	2,5	1,2	0,8	0,26	0,27	0,13	0,20	0,1	—
28	13,6	60,6	8,0	7,0	3,0	—	—	—	10,5	6,5	0,0	—	—	—	0,62	0,50	0,1	—	—	—
56	14,2	75,0	2,0	1,0	—	—	—	—	2,5	0,2	—	—	—	—	0,30	0,15	—	—	—	—

¹⁾ Es ist derjenige Wert in Amp., bei welchem die obere Hysteresiskurve die erste Abweichung von der jungfräulichen Kurve zeigt.

Tabelle 3 gibt über die Alterungstemperaturen, über die Dauer der Alterung und die Art der Alterung Aufschluß. Tabelle 4 gibt schließlich die Resultate von 54 ausgeführten Kreisprozessen und zwar zeigt die Spalte 1 die Sättigungswerte der Magnetisierung in Amp. nach Alterung bei den verschiedenen Temperaturen, die Spalte 2 die Remanenz in Skalenteilen und Spalte 3 die Werte für die Koerzitivkraft, ausgedrückt in Amp. Probe 130, 131, 132, 1 und 32, welche uns von den Arbeiten von PREUSSER, HAUPT und TAKE zur Verfügung standen, zeigten in guter Übereinstimmung mit den früheren Messungen eine Steigerung der magnetischen Induktion mit abnehmender Alterungstemperatur.

Sehr interessant ist nun das magnetische Verhalten der bisher nicht untersuchten Legierungen 9a, 55, 28 und 56. Bei ihnen sinkt die Magnetisierbarkeit mit fallender Alterungstemperatur bzw. verschwindet gänzlich. Während man also bei Legierungen mit einem Mangan Gehalt unter etwa 30% Mangan durch Altern bei 140° zu den Werten höchster Magnetisierung gelangt, führt bei einem

Mangangehalt von über 30% Mangan dieser Vorgang zu den Werten geringster Magnetisierung. Z. B. ist Probe 28 nach 144stündigem Altern bei 140° vollkommen unmagnetisch geworden, während Probe 130 bei dieser Temperatur ihren höchsten Wert der Magnetisierbarkeit erreicht hat. Probe 32 gehört zu dieser letzteren Gruppe, während 9a schon zu der ersteren zählt. Für die Werte der Remanenz und Koerzitivkraft hat sich eine ähnliche Gesetzmäßigkeit nicht gefunden. Vielleicht sind diese Größen mehr von der Alterungsdauer als von der Alterungstemperatur abhängig. Ganz abnorm hohe Werte der Remanenz und Koerzitivkraft zeigt die bei 400° gealterte Probe 132. Dagegen hatte die bei 120° gealterte Probe 131 weder einen meßbaren Betrag der Remanenz noch Koerzitivkraft. Solche Legierungen ohne magnetische Hysterese sind auch schon früher¹⁾ beobachtet worden.

Die metallographische Untersuchung ergab, daß alle 10 Proben bei 900° aus einem ternären Mischkristall bestehen, welcher bei niedrigeren Alterungstemperaturen in zwei Phasen zerfällt. (Die hochmanganhaltigen Mischkristalle ließen sich nicht so schnell von 900° abschrecken, daß auch die ersten Andeutungen eines Zerfalls vollkommen unterdrückt wurden.) Bei den Proben mit über 30% Mangan ist dieser Zerfall innerhalb der ganzen Probe vollständig, bei den Proben unter 30% Mangan handelt es sich in erster Linie um die Ausscheidung einer zweiten Phase, welche sich an den Korngrenzen der ersten ansammelt. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen der Tabelle 4, so geht aus ihnen einwandfrei hervor, daß das Auftreten bzw. Verschwinden des Magnetismus dieser Legierungen durch einen Phasenzерfall im festen Zustande bedingt ist.²⁾ Betrachten wir zunächst die Schiffe der

¹⁾ P. ASTEROTH, l. c.

²⁾ In einer nach Abschluß dieser Arbeit erschienenen Notiz [*Z. anorg. u. allg. Chem.* 161 (1927), 159] teilt HEUSLER mit, daß es ihm gelungen sei, eine Legierung von 14% Mn, 10% Al und 76% Cu, die also Al-ärmer ist, als dem Schnitt $\text{Cu}_3\text{Al}-\text{AlMn}_3$ entspricht, durch Altern bei 80° in den ferromagnetischen Zustand zu bringen, ohne daß sich metallographisch ein Phasenzерfall bemerkbar machte. Dieses Ergebnis scheint mit dem unseren in Widerspruch zu stehen. Da aber die Alterungsdauer nicht angegeben ist und auch keine Schliffbilder mitgeteilt werden, erscheint es immerhin möglich, daß der Zerfall doch eingetreten ist, daß aber die sekundären Kristallite wegen der bei 80° geringen Diffusionsgeschwindigkeit so klein geblieben sind, daß das Zweiphasengemenge mikroskopisch nicht mehr aufzulösen war. Mit den von G. TAMMANN und O. HEUSLER besprochenen Umwandlungen, die in homogener anisotroper Phase

Legierungen mit weniger als etwa 30% Mangan (Probe 130, 131, 132, 98, 1, 32). Diese Legierungen zeigen folgende gemeinsame Eigenschaften. Der Magnetismus steigt mit fallender Alterungstemperatur. Die Proben weisen nach der Alterung bei hohen Temperaturen ein homogenes, grobkristallines Gefüge auf und sind nicht magnetisch. (Fig. 6, Tafel 1.) Mit sinkender Alterungstemperatur scheidet sich zuerst wenig, dann mehr einer hellen Kristallart an den Korngrenzen aus (Fig. 7, Tafel 2). Mit sinkender Temperatur nimmt bei jeder einzelnen Probe der Magnetismus wie auch die Menge der Ausscheidungen zu. Bei steigendem Mangangehalt nimmt die Menge der Ausscheidungen ab, während der Magnetismus zunimmt, bis bei Probe 32 keine Ausscheidungen mehr zu finden sind (Fig. 8 u. 9, Tafel 2). Die ursprünglichen Mischkristalle, an deren Rändern sich die helle Kristallart absetzt, scheinen selbst auch noch eine Umwandlung mit zu machen, denn die vorher verschiedenfarbig angeätzten Kristalle sind nachher alle gleichmäßig dunkel geätzt und zeigen Andeutungen eines Zerfalls, besonders Fig. 9, Tafel 2.

Die Legierungen über 30% Mangan (9a, 55, 28, 56) zeigen ein davon prinzipiell verschiedenes Verhalten. Sie sind schon ungealtert magnetisch. Der Magnetismus sinkt hier mit sinkender Alterungstemperatur. Beim Altern bei 140° werden sie sämtlich unmagnetisch. Die Ausscheidung der charakteristischen hellen Kristallart an den Korngrenzen ist nicht mehr vorhanden und die ursprünglich einphasigen Kristalle zerfallen in ein deutlich zweiphasiges Gemenge. Fig. 10, Tafel 2 zeigt z. B. bei 400° die ersten Ausscheidungen und bei 210° ist der Zerfall weit fortgeschritten (Fig. 11, Tafel 2). Gleichzeitig ist die Legierung vollständig unmagnetisch geworden.

Der von TAKE¹⁾ und seinen Mitarbeitern beobachtete magnetische Umwandlungspunkt hat mit diesen Beobachtungen nichts zu tun. Er wurde durch Beobachtung der magnetischen Eigenschaften während der Erhitzung gefunden, während die hier vorliegenden Beobachtungen an den von verschiedenen hohen Temperaturen abgeschreckten kalten Proben gewonnen wurden. Es zeigt sich jedenfalls hier, daß nur bestimmte Phasen magnetisierbar sind. Diese Phasen können natürlich mit wechselnder Temperatur ihren Magne-

ohne Umkristallisation verlaufen [*Z. anorg. u. allg. Chem.* 158 (1926), 349], steht unseres Erachtens weniger diese Umwandlung als die von TAKE genau untersuchte magnetische Umwandlung in Zusammenhang.

¹⁾ l. c.

tismus ändern und sogar, ähnlich wie das α -Eisen bei 769° , den Magnetismus ganz verlieren. PREUSSER¹⁾ bestimmte den magnetischen Umwandlungspunkt für Probe 32 zu 430° , für Probe 1 zu etwa 240° , für 132 zu 290° , für 98 zu 260° und für 131 zu 300° .

Soweit die metallographische Beobachtungsmethode darüber Aufschluß geben kann, sind folgende Phasen für das Auftreten des Magnetismus verantwortlich zu machen:

1. Bei den kupferreichen Legierungen: Die durch Eisenchlorid dunkel angeätzte Kristallart (vgl. Fig. 7, Tafel 2), die nach Ausscheidung der hellen Phase an den Korngrenzen von den ursprünglich einheitlichen ternären Mischkristallen übrig bleibt (vgl. Fig. 6, Tafel 1).

2. Bei den manganreichen Legierungen: Der primär ausgeschiedene Mischkristall, der bei niederen Alterungstemperaturen vollkommen zerfällt (Fig. 11, Tafel 2).

3. Bei den dazwischen liegenden Legierungen ist sowohl der primäre²⁾ Mischkristall (Fig. 12, Tafel 2) wie auch sein Zerfallsprodukt (Fig. 9, Tafel 2) magnetisch.

Über den Aufbau dieser Phasen läßt sich durch mikroskopische Untersuchung der Schiffe keine weitere Aussage machen.

Zusammenfassung.

1. Im Dreistoffsystem Cu-Al-Mn tritt keine ternäre Verbindung auf. Die von HINDRICHs angegebene binäre Verbindung Al_3Mn wurde nicht gefunden; dagegen muß die Verbindung Al_4Mn existieren, da der Schnitt CuAl_2 - Al_4Mn sich als quasibinär erwies.

2. Das ternäre Diagramm zerfällt nach der Art der primären Erstarrung aus der Schmelze in mehrere Gebiete: a) In das Teildreieck Al-CuAl₂-Al₄Mn. In diesem existiert ein ternäres Eutektikum mit 29,6% Kupfer und 3% Mangan, bei 536° zwischen den drei Kristallarten CuAl₂, Al₄Mn, welches bis etwa 33% CuAl₂ zu lösen vermag, und Al, das bis 4% Kupfer lösen kann. b) In ein Gebiet ternärer Mischkristalle längs der Kupfermanganseite bis wenigstens 12,5% Aluminium. Die primären ternären Mischkristalle erleiden im festen Zustande Umwandlungen, die durch schnelle Abkühlung übersprungen werden können. c) In ein mehrphasiges, zwischen a) und b) liegendes Gebiet, welches in dieser Arbeit nicht

¹⁾ l. c.

²⁾ Bei den hochmanganhaltigen Schmelzen ließ sich trotz schnellen Abschreckens der beginnende Zerfall nicht ganz vermeiden.

näher untersucht ist. In diesem Gebiet treten sicher längs der Aluminium-Manganseite bis etwa 45% Kupfer zwei flüssige Schichten auf.

3. Das Maximum der Magnetisierung der HEUSLER'schen Legierungen liegt auf dem Schnitt $\text{Cu}_3\text{Al}-\text{AlMn}_3$. Die bisher noch nicht untersuchten Legierungen des Schnittes mit mehr als 30% Mangan wurden ebenfalls als magnetisierbar erkannt.

4. Das Auftreten und Verschwinden des Magnetismus ist durch Umwandlungen im festen Zustande bedingt, die sich metallographisch verfolgen lassen.

5. Die bisher untersuchten sogenannten HEUSLER'schen Legierungen zeigen, wie bekannt, die höchste Magnetisierbarkeit nach mehrtägigem Altern bei 144°. Im Gegensatz hierzu erreichen die hochmanganhaltigen Legierungen das Maximum ihrer Magnetisierbarkeit durch Alterung bei hohen Temperaturen, während Altern bei 144° den Magnetismus zum Verschwinden bringt.

Die Arbeit verdankt ihre Entstehung einer Anregung von Herrn Professor CLEMENS SCHAEFER, in dessen Institut in Marburg die magnetischen und ein Teil der metallographischen Untersuchungen ausgeführt wurden. Die Darstellung einiger hochschmelzender Legierungen geschah im mineralogischen Institut der Universität Marburg, dessen Direktor, Herr Professor WEIGEL, hierzu freundlichst die Institutseinrichtung zur Verfügung stellte. Die Arbeit wurde im Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen im Einverständnis mit dessen Direktor, Herrn Professor RUER, zu Ende geführt.

Aachen-Marburg, März 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1927.

Zur Kenntnis des Osmiums.

Über das Wesen der Destillation des Osmiumtetroxyds aus wäßrigen Lösungen und über die Oxydation des Osmiums im Zusammenhange mit der Regeneration desselben.

Abhandlung I.

Von E. FRITZMANN.

Bis 1921, als die vorliegende Arbeit¹⁾ abgeschlossen war, waren nur zwei Arbeiten über Regeneration von Osmium bekannt: die ältere von W. GULEWITSCH²⁾ über Regeneration von Rückständen bei histologischen Arbeiten, welche darin besteht, daß dieselben durch Zink reduziert werden, falls man reinere Rückstände in Form von Flüssigkeiten hat; weniger reine werden erst mit Königswasser destilliert, das Destillat nochmals destilliert, die Kristalle abfiltriert, die Lösung durch Zink reduziert, und schließlich das in beiden Fällen reduzierte Osmium im Sauerstoffstrom verbrannt; die zweite Arbeit von GUTBIER³⁾ über Regeneration des Osmiums aus mit Kohlenstoff verunreinigten Rückständen: die Substanz wird nach KNORRE⁴⁾ in einem trocknen Sauerstoffstrome verbrannt, das gebildete Osmiumtetroxyd durch ein Gemisch von Alkohol, Ammoniak und Ammoniumchlorid nach PAAL und AMBERGER⁵⁾ reduziert, im Wasserstoffstrom geglüht und reines metallisches Osmium mit einer Ausbeute von 94% erzielt. Die letzte Methode ist aber für verhältnismäßig reine, nicht sehr viel Kohlenstoff enthaltende Rückstände anwendbar, da sonst gefährliche Verpuffungen auftreten können, und völlig untauglich, wenn Schwefel, Stickstoff und dgl. zugegen sind.

Da ich über Partien von Osmiumrückständen verschiedener Herkunft und Verunreinigung verfügte, so wurden dieselben einzeln in verschiedener Weise behandelt.

Methode 1. Rückstände von Studentenarbeiten, welche viel Eisen und Salpetersäure nebst wenig Osmium enthielten und durch

¹⁾ Vorgetragen in der XIX. Sitzung des russischen Platininstituts.

²⁾ *J. russ. Chem. Ges.* (2) 101.

³⁾ *Zbl.* 1913, 4, 752; *Chemikerzeitg.* 37, 857.

⁴⁾ *Zbl.* 1902, I, 1338; *Z. angew. Chem.* 15, 393.

⁵⁾ *Zbl.* 1907, I, 1395; *Ber.* 40 (1907), 1378.

vorherige mißlungene Regenerationsversuche verunreinigt waren. In Form von 20 Liter Flüssigkeit wurden dieselben in zwei große (je 15 Liter) weithalsige Flaschen versetzt, mit einem großen Überschuß von Natronlauge behandelt, vom entstandenen Niederschlag dekantiert, in Flaschen übergeführt und dann große Stücke Aluminiumblech¹⁾ hinzugefügt. Das Gemisch wurde zwei Monate bei Zimmertemperatur stehen gelassen und von Zeit zu Zeit neue Mengen Aluminiumblech hinzugefügt. Der entstandene Niederschlag von reduziertem Osmium (die Salpetersäure war zu Ammoniak reduziert) wurde von der Flüssigkeit getrennt, gewaschen und späterhin oxydiert: ein Teil durch Chromschwefelsäuregemisch nach Methode (4), der andere durch Permanganat und Schwefeläure nach Methode (3), was auch die Ende 1925 erschienene Beobachtung von L. WÖHLER und L. METZ²⁾ bestätigt.

Methode 2. Osmiumrückstände, die neben Kohlenstoffradikalen und Filtrierpapier bedeutende Mengen Kalium- und Natriumsalze mit etwas Cs- und Rb-Verbindungen enthielten, wurden erst mit einem Überschuß von Soda geglüht, um Zerstörung der Kohlenstoffradikale und des Filtrierpapiers, wie auch Verseifung der Osmiumverbindungen hervorzurufen. Die weitere Behandlung verfolgte das Ziel, den Kohlenstoff nebst Kohle zu verbrennen und das Osmium vollständig zu oxydieren. Zu diesem Zwecke wurde das Gemisch mit Soda einer Erhitzung mit Kalisalpeter unterworfen, wobei letzterer portionenweise hinzugefügt wurde, bis das unbedeutende Aufblitzen und das Selbsterglühen der Masse aufhörte, welches von freiem Kohlenstoff her stammt. Das Erhitzen wurde auf einem Petroleumkocher in einem gußeisernen³⁾ kleinen Kessel unter Umrühren ausgeführt. Danach wurde zu der noch warmen Masse heißes Wasser hinzugefügt und weiter erwärmt, um die Alkalisalze auszulaugen; nach einiger Zeit wurde das Wasser abgegossen und die Operation von neuem wiederholt, bis nur ein feiner unlöslicher Niederschlag zurückblieb.

Die alkalischen Auszüge wurden mit Salpetersäure bis zur schwach alkalischen Reaktion abgestumpft, bis zur Trockene ein-

¹⁾ LEYDIÉ und QUÉNESSON, *Zbl.* 1903, I, 218; *Bull. soc. chim.* (3) 29, 1903), 805.

²⁾ *Zbl.* 1926, I, 1384; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1925), 297.

³⁾ Vgl. O. BOSSE und H. WARTENBERG (l. c.). Ein Nickeltiegel war damals unzugänglich und die Masse sehr bedeutend. Aus Guß- und Stahleisen geht nicht so viel Eisen über, daß es weiterhin stört.

gedampft und der Destillation mit Königswasser¹⁾ (etwas verdünnt) unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde der Trockenrest in heißem Wasser gelöst und in eine mit Tubulus und geschliffenem Stopfen versehene Retorte von 2 Liter Inhalt gebracht; das Ende der Retorte wurde tief in das erweiterte Oberende des Kühlers gesetzt und der kleine freie Zwischenraum mit Asbestwolle gut verstopft. Die Wasser- und Osmiumdämpfe entweichen nicht durch das Asbest, sondern kondensieren sich vollständig im Kühlrohr, ohne mit Osmiumtetroxyd leicht reduzierenden organischen Substanzen in Berührung zu kommen. Als Vorlage diente eine langhalsige Rundflasche, in die das Unterende des Kühlrohres möglichst tief versetzt wurde, so daß die Tropfen der überdestillierenden Flüssigkeit nahe über die Oberfläche einer wäßrigen 25%igen Ätznatronlauge fielen.

Der feine unlösliche Rest wurde einzeln auch der Destillation mit Königswasser unterworfen: dieselbe verlief aber sehr schlecht und mit starken Stößen. Daher wurde in den Tubulus der Retorte auf einem besonderen Asbest-Silicatkitte (später durch festumwickelte Asbestschnur ersetzt) ein Tropftrichter angebracht, welcher bis zum Boden der Retorte reichte und durch welchen ein Luftstrom zu mechanischem Aufrühren des Niederschlages geleitet wurde. Es erwies sich, daß dadurch nicht nur die Stöße ausblieben, sondern daß auch die Destillation des Osmiums schneller von statten ging; da aber durch den Luftstrom Osmiumdämpfe mitgerissen werden könnten, so wurde derselbe durch einen Strom überhitzten Wasserdampfes²⁾ ersetzt, was die Destillation des Osmiumtetroxyds auffallend begünstigte und was bei schwachen Osmiumlösungen sehr zu empfehlen ist.

Die stark alkalischen Destillate vom Niederschlage wurden mit denjenigen von wäßrigen Auszügen vermischt. Ein Teil wurde mit Salpetersäure angesäuert und von neuem einer Destillation unterworfen, um konzentriertere Osmiumtetroxydlösungen und möglichst frei von Säuren zu erzielen, da das Endziel der Regeneration die Darstellung von festem Osmiumtetroxyd für die weiteren Arbeiten des Laboratoriums voraussetzte. Ganz unerwartet erwies es sich, daß die ziemlich konzentrierten Salzlösungen, (NaNO_3) von verhältnismäßig niedrigem Osmiumgehalte, bei der Destillation eine

¹⁾ In dieser Abhandlung wird stets Königswasser von der Zusammensetzung 1 Tl. HNO_3 + 3 Tl. HCl verwendet.

²⁾ Mit gewöhnlichem Dampfe hatte es die nachteilige Bewandnis, daß sich dabei viel Dampf zu Wasser kondensierte.

bedeutende Schicht von festem Osmiumtetroxyd im Kühlrohre ergaben. Daraufhin wurde der übrige Teil des ursprünglich alkalischen Destillates durch Abdampfen konzentriert und dann einer Destillation nach vorherigem Ansäuern unterworfen: es entstand eine prachtvolle Schicht von kristallinischem Osmiumtetroxyd, die ungefähr dreiviertel der ganzen Osmiummenge ausmachte.

Diese Erscheinungen veranlaßten mich, auf die Untersuchung einer Reihe von Salzen in bezug auf die Veränderung der Destillationsschnelligkeit des Osmiumtetroxyds einzugehen. Am besten erwiesen sich in dieser Beziehung die Nitrate des Natriums und des Kaliums, dann deren Chloride und viel schlechter deren Sulfate. Vergleicht man nun diese Beziehungen mit den physikalisch-chemischen Angaben über Dampftensionerniedrigung des Lösungsmittels, die durch diese Salze hervorgerufen wird, so erhalten wir einen völligen Parallelismus, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.¹⁾

Substanz	D bei C_{100}^{100}		Sp. bei C_{100}		Substanz	D. bei C_{100}	
	mm	g	°C	g		mm	g
NaNO_3	313	181	120	222	NH_4NO_3	324	193
KNO_3	273	246	115	350	NH_4Cl	245	62
NaCl	206	39	110	40	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	141	79
KCl	186	56	110	56	$\text{NH}_4 \cdot \text{HSO}_4$	196	100
Na_2SO_4	70	42	104	47	NaNO_2	318	111
K_2SO_4	36	26	103	31	KNO_2	241	110
NaHSO_4	179	90	—	—	Na_2CrO_4	178	126
KHSO_4	137	86	—	—	K_2CrO_4	25	79

D bedeutet die Dampftensionerniedrigung des Lösungsmittels in mm; C_{100}^{100} = die Menge Salz in g auf 100 g Wasser bei 100°; C_{100} = die Menge Salz in g auf 100 g Wasser; Sp. = Siedepunkt der Lösung.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß es stets vorteilhafter ist, Natriumsalze als entsprechende Kaliumsalze zu wählen.

Weiter beschriebene spezielle Versuche haben gezeigt, daß eine jegliche unbedeutende Dampftensionerniedrigung des Lösungsmittels stets eine bedeutende Steigerung der Dampftension des Osmiumtetroxyds herbeiführt.

¹⁾ Die Zahlen sind den Tabellen von LANDOLT entnommen und teilweise abgerundet; vgl. auch die Arbeit von M. PRUD'HOMME: *Zbl.* 1927, I, 975; *Bull. soc. chim.* (4) 39 (1926), 1703.

Destilliertes Wasser siedete 100° bei $H = 763$ mm; Osmiumtetroxyd siedet 129° nach WARTENBERG¹⁾; labile weiße Form, Sp. 134° , Smp. $39,5^{\circ}$, $p_{36,90} = 9$ mm; stabile gelbe Form, Smp. 41° , $p_{36}^{\circ} = 8,5$ mm nach KRAUSS und WILKEN.²⁾

Versuch 1: Bereitet man eine gesättigte Lösung von Osmiumtetroxyd, die auf 16 cm^3 Wasser (bei 15°) 1 g OsO_4 enthält, so fängt dieselbe bei 89° an zu sieden und es destilliert festes OsO_4 (der größte Teil der ganzen Menge des Osmiums); erst bei $91\text{--}92^{\circ}$ erscheinen die ersten Wassertropfen, vermisch mit einigen Kristallen. Folglich findet hier eine bedeutende Siedetemperaturerniedrigung für Osmiumtetroxyd von etwa $40\text{--}45^{\circ}$ statt.

Versuch 2. Nimmt man 3 cm^3 dieser Osmiumlösung und fügt 9 g NaNO_3 hinzu und erhitzt allmählich, bis das ganze Nitrat gelöst wird, so fängt wie in Versuch 1 kristallinisches OsO_4 bei 89° an überzugehen.

Versuch 3. Nimmt man auf 1 cm^3 der Osmiumlösung 2 cm^3 Wasser und 9 g NaNO_3 , so fängt bei derselben Temperatur (89°) festes OsO_4 an zu destillieren trotz des dreifach minderen Osmiumtetroxydgehaltes.

Versuch 4. Verdünnt man 1 cm^3 der Osmiumlösung mit 5 cm^3 Wasser, so fängt die Destillation bei $96\text{--}97^{\circ}$ an, und ganz am Anfange wurde nur ein klein wenig OsO_4 gebildet.

Versuch 5. Setzt man zur vorigen sechsfach (in bezug zur gesättigten) verdünnten Lösung (6 cm^3) 1 g NaNO_3 , d. h. 18mal weniger als in Versuch 2 und 3, so fängt die Destillation bei 91° an, und es wurde drei bis viermal mehr festes OsO_4 gebildet als im vorhergehenden Versuche 4.

Diese Versuche zeigen, daß die Dampftension des Osmiumtetroxyds in durch Salze mehr oder weniger gesättigten Lösungen der Dampftension desselben in gesättigter wäßriger Lösung gleichkommt. Wir haben hier einen interessanten Fall eines ternären Systems, in welchem eine der Komponenten sehr leicht fast vollständig ausgeschieden wird.

Noch interessanter sind die analogen Erscheinungen, die in Schwefelsäurelösungen beobachtet werden.

Versuch 6. Es wurde eine gesättigte (bei 15°) Lösung hergestellt, zu welchem Zwecke 1 g OsO_4 (von KAHLBAUM) in 8 cm^3 Schwefelsäure (1,84) gelöst wurde, d. h. der Löslichkeitsvolumprozentsatz in Schwefelsäure erwies sich doppelt so groß als in Wasser. Erhitzt man diese Lösung auf dem Glycerinbade von $180\text{--}190^{\circ}$, so geht kein Osmiumtetroxyd über; es entsteht ein feiner kristallinischer Anflug an den kalten Wänden des Destillationskolbens, wenn man denselben in die Kälte ($+2^{\circ}$) bringt; die Lösung war rötlich-schwarz geworden, was auf Gegenwart von Beimengungen von leicht zersetzlichem Rutheniumtetroxyd hinweist.³⁾

Versuch 7. Fügt man zu derselben geschwärzten Lösung (8 cm^3) 1 cm^3 Wasser, so erfolgt keine Destillation des OsO_4 bis $180\text{--}190^{\circ}$ (Bad).

¹⁾ Zbl. 1925, 1, 480; Lieb. Ann. 440 (1924), 97.

²⁾ Zbl. 1925, 3, 1020; Z. anorg. u. allg. Chem. 145 (1925), 151.

³⁾ Dieses Verhalten kann zur Trennung und Befreiung des OsO_4 von RuO_4 benutzt werden.

Versuch 8. Zu der vorigen Lösung wurde noch 1 cm³ einer 20%igen Lösung CrO₃ hinzugefügt: schon bei 91° fing festes OsO₄ an überzugehen (Einfluß von Sauerstoff).

Es wurde von neuem eine Lösung aus 1 g OsO₄ (Chem. Fabr. Tentelew) und aus 10 cm³ Schwefelsäure hergestellt. Das Erhitzen wurde nicht mehr auf dem Glycerinbade, sondern über einer Gasflamme ausgeführt.

Versuch 9. In einen Rundkolben mit eingeschmolzener Capillare wurden 3 cm³ der Osmiumlösung gebracht und ein feiner Luftstrom eingeleitet: die Destillation von OsO₄ fing bei 100° an und verlief in der Hauptmasse zwischen 100—120°, wobei ein reines trockenes Sublimat von OsO₄ erzielt wurde; dann aber stieg die Temperatur rasch weit über 200°, nachdem fast alles OsO₄ übergegangen war.

Versuch 10. Nimmt man 2 cm³ der Osmiumlösung und 1 cm³ Wasser, so beginnt die Destillation von OsO₄ schon bei 87—88° und es wird eine kristallinische Masse gebildet.

Bei allen Versuchen 1—10 war das Thermometer im Dampfe der überdestillierenden Substanz.

Um das Bild noch zu vervollständigen, seien hier die Tensionen des Wasserdampfes aus Schwefelsäuregemischen angeführt (aus LANDOLT's Tabellen)

74%ige Schwefelsäure	bei 100°	p = 31,5 mm
64%ige „ „	bei 95°	p = 105,8 mm
52%ige „ „	bei 95°	p = 251,5 mm

Im letzten Versuche (10) war die Schwefelsäure von 78% (Gew.) oder 66% (Vol) und die Destillationerscheinungen sind hier denen der gesättigten wäßrigen Lösungen analog.

Aus den letzten fünf Versuchen geht hervor, daß das Wasser auf Schwefelsäurelösungen oder die Schwefelsäure auf wäßrige Lösungen eine ähnliche Wirkung ausübt, wie die Salze der Alkalimetalle auf entsprechende wäßrige Lösungen. Außerdem spielt das Wasser vielleicht auch dieselbe Rolle, wie der Luftstrom: die entstehenden Wasserdämpfe begünstigen die Destillationsgeschwindigkeit des OsO₄ analog dem überhitzten Wasserdampfe.

Die Ähnlichkeit der Erscheinungen in beiden Fällen mit verschiedenen Lösungsmitteln weist auf eine gemeinsame Ursache hin. Einerseits ersahen wir die Möglichkeit eines rein physikalischen Einflusses der Dampftensionsänderung des Lösungsmittels auf die Destillationsschnelligkeit des OsO₄; andererseits ist auch ein noch größerer Einfluß des Chemismus des Lösungsprozesses möglich: die Änderung der Löslichkeitsverhältnisse des OsO₄ durch eine dritte Substanz. Ist dem wirklich so, und vermindern die Salze die Löslichkeit des OsO₄ in Wasser, so müssen einige derselben die in der organischen Chemie gut bekannte Aussalzung und Entwässerung hervorrufen können. Ähnliches findet wahrscheinlich auch zwischen Wasser und Schwefelsäurelösung statt, wenn auch in nicht so ausgeprägter Form.

Der Versuch bestätigte vollständig die erste Annahme.

Man nimmt eine nicht sehr gesättigte Lösung von OsO_4 (etwa 1 g auf 20–30 cm³ Wasser) und stellt folgende Proben an: es werden drei kleine Reagensröhrchen (mit flachem Boden) mit geschliffenem Stopfen gewählt; in das eine werden 5 cm³ der Osmiumlösung zur Kontrolle gebracht, in das zweite 5 cm³ Osmiumlösung und 1 g NaNO_3 , in das dritte — 5 cm³ Osmiumlösung und 2,5 g NaNO_3 ; dann werden alle drei Proben zur Nacht in die Kälte gestellt. Am anderen Morgen erwies es sich, daß in der ersten Probe kein Niederschlag sich gebildet hatte; in der zweiten konnte man auf dem Boden etliche weiße dünne Nadeln bemerken, und in der dritten einen kleinen Niederschlag von derselben Art Nadeln, die dem OsO_4 eigen sind, was auch durch Sublimation der Nadeln bestätigt wurde. Außerdem löst sich Natriumnitrat selbst bei 0°, auf 100 g Wasser 73 g Salz; daher konnte sich dasselbe auf keinen Fall ausscheiden, und endlich sind die Nadeln dem Salpeter nicht eigen.

Ein schönes Experiment ist folgendes: in ein Reagensröhrchen (5 cm³) mit Glasstopfen wird ein Gramm fein zerriebenes Natriumnitrat gebracht, dann mittels einer Pipette 3 cm³ einer gesättigten (bei 15°) Lösung OsO_4 hinzugegossen, der Stopfen aufgesetzt und einmal stark aufgeschüttelt; der Salpeter löst sich momentan und ruft ein starkes Sinken der Temperatur hervor, wobei zugleich auch OsO_4 in voluminöser Form ausgeschieden wird, die der des aus alkoholischer Lösung durch Wasser ausgeschiedenen Camphers gleicht. Natriumchlorid wirkt ähnlich, aber viel langsamer und nicht so schön.

Aus allem Gesagten kann man den Satz¹⁾ folgern: das Osmiumtetroxyd verhält sich bei der Destillation und in wäßrigen Lösungen wie eine organische Substanz (Phenol): es läßt sich aus wäßrigen Lösungen durch einige Mineralsalze sehr leicht, wie ein Alkohol, aussalzen und entwässern und ebenso leicht mit Wasserdampf destillieren; bei der Destillation aus wäßrigen Lösungen gehen untrennbar siedende Gemische über (das destillierte feste OsO_4 enthält stets gewisse unbedeutende Mengen Wasser).

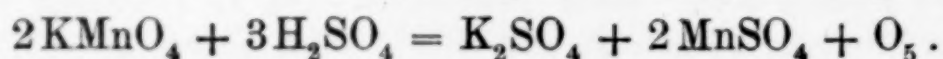
Methode 3. Osmiumrückstände von Prof. L. TSCHUGAJEFF, welche nur komplexe Verbindungen mit organischen Radikalen Harnstoff, Amine usw. enthielten. Diese an sich reinen Rückstände wurden in eine Retorte gebracht, die mit Kühler und Vorlage in erwähnter Weise (Methode 2) versehen war. Die Oxydation und Destillation wurde auf dem Sandbade ausgeführt, welches auf einem Petroleumdochtbrenner erhitzt wurde. Königswasser wurde in kleinen Portionen durch den Tubulus hinzugefügt. Die Oxydation wurde am Tage (etwa 14 St.), die Destillation während der Nacht ausgeführt; in dieser Weise wurde der erste Teil der Rückstände ununterbrochen

¹⁾ Es ist sonderbar, daß bisher niemand diese Eigenschaft des OsO_4 bemerkt hat, obgleich viele Autoren sich mit der Destillation desselben beschäftigt haben.

35 Tage lang behandelt; es gingen nur Spuren von Osmium über, und es bildeten sich merkliche Mengen Chlorpikrin. Da die beigemengten organischen Stoffe nicht bis zu Ende zu oxydieren waren, so wurde das Königswasser verworfen und zu wirksameren Oxydationsmitteln gegriffen.

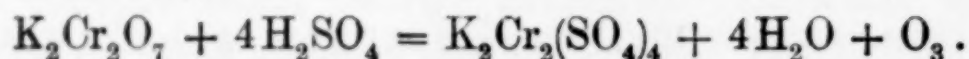
Auf Grund der Schlüsse über die Natur des OsO_4 und zwecks schnellerer Oxydation der reduzierend wirkenden organischen Substanzen, wie auch der Osmiumverbindungen, wurden die üblichen organischen Oxydationsmethoden mit Permanganat und Bichromat zugezogen.

Zur Oxydation mit Permanganat wurde die Flüssigkeit vom Niederschlage abgegossen, eine bestimmte Menge Schwefelsäure¹⁾ und portionenweise eine der Gleichung entsprechende Menge Kaliumpermanganat in Form einer gesättigten Lösung hinzugefügt:



Auf diese Weise gelang es, in einigen Tagen die Oxydation dieser Portion zu beenden.

Methode 4. Rückstände von den biologischen Laboratorien der Universität. Da dieselben Teile von Geweben reduzierten Osmiums und Chromverbindungen enthielten, so wurde natürlich statt Permanganat in diesem Falle das Kaliumbichromat gewählt. Zu den in die Retorte gebrachten Rückständen wurde Schwefelsäure (1:2) zugefügt und dann portionenweise gesättigte Kaliumbichromatlösung nach der Gleichung:



Die Zugabe beider Reagentien wurde so lange wiederholt, bis alles Osmium oxydiert und abdestilliert war. Hierbei wurde das reduzierte Osmium sehr leicht oxydiert.

In der eben beschriebenen Weise zeigten die beiden letzten Methoden (3 und 4) folgende Mängel: erstens sammeln sich große Mengen verhältnismäßig schwer löslicher Salze, wie Kaliumsulfat ($\text{C}_{100}^{100} = 24 \text{ g}$) und -bisulfat an, was am Ende der Destillation unbequem wird, da überflüssige Zugaben von Wasser nötig sind, während für die geringen Mengen von zurückgebliebenem Osmium recht konzentrierte Lösungen erforderlich sind; zweitens hat man überhaupt mit größeren Mengen Wasser zu tun, da das Kalium-

¹⁾ Stets muß verdünnte Schwefelsäure angewendet werden, um eine Explosion bei Zugabe von Wasserlösung zu heißer konzentrierter Säure zu vermeiden. Meist wird eine verdünnte Säure von 1 Vol. auf 2 Vol. Wasser verwendet.

permanganat (C_{100} bei $20^\circ = 8$ g) und Kaliumbichromat (C_{100} bei $20^\circ = 13$ g) wenig löslich¹⁾ sind. Daher ist es ratsam, auch hier Natriumsalze zu verwenden, denn für NaMnO_4 ist C_{100} bei $20^\circ = > 200$ g und für $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — gleich 180 g; außerdem sind die daraus entstehenden Sulfate auch bedeutend löslicher (etwa um das Doppelte) und bewirken eine größere Tensionserniedrigung des Dampfes des Lösungsmittels (Wasser).

Im Zusammenhange mit dem vorhergehenden wurde nun auch die Oxydation mit einem Gemische aus Schwefelsäure und Chromsäureanhydrid geprüft: dieselbe ergab die besten Resultate.

Es war gezeigt worden, daß bei der Destillation des OsO_4 die Konzentration des Reaktionsgemisches eine große Rolle spielt, indem dieselbe einerseits die Löslichkeit des OsO_4 und andererseits die Änderung der Dampftension des Lösungsmittels und des OsO_4 bedingt; daß reine Schwefelsäure das OsO_4 recht stark festhält und daß Zugabe von Wasser oder Einleiten von Gas die Destillation erleichtert. Aus diesen Gründen war von der Anwendung eines Chrom-Schwefelsäuregemisches ohne Wasser kein Erfolg zu erwarten.

Diese Voraussetzung hat sich in der Tat bestätigt: wasserfreies Chromgemisch reagiert gar nicht und gibt nur Spuren von OsO_4 . Setzt man aber Wasser hinzu, so ändert sich das Bild momentan. Nach vielen Proben wurde ein optimales Verhältnis²⁾ zwischen den reagierenden Stoffen und Wasser ausgearbeitet (s. weiter die Oxydation des Osmiumsulfids).

Die Verhältnisse sind aber hier viel komplizierter, als es auf den ersten Blick scheint. Hier hat man mit zwei Prozessen zu tun: zuerst Oxydation und Ausscheidung des Osmiums, dann Destillation des gebildeten OsO_4 . Am Anfang ist viel Schwefelsäure vorhanden, was die Löslichkeit der reagierenden Stoffe sehr beeinflußt, meistens vermindern. Aus diesem Grunde ist anfänglich mehr Wasser zur Dissoziation nötig, damit das CrO_3 oder andere Oxydationsmittel sich nicht ausscheiden und weniger aktiv werden, damit auch die reagierenden Substanzen durch Wasser reaktionsfähiger und dissoziiert werden und das OsO_4 nicht zu sehr von der Schwefel-

¹⁾ Bei unbedeutenden Mengen und Reinheit der zu oxydierenden Substanz sind diese Mängel weniger merkbar, aber die Schnelligkeit der Destillation wird durch Natriumsalze sehr befördert.

²⁾ Genaueres darüber in einer folgenden Abhandlung. Andere Autoren haben auch einen Sauerstoffstrom oder Verdünnung mit Wasser angewendet, aber keine Erklärung oder Begründung dafür gegeben.

säure zurückgehalten wird, während man von der Destillation das Gegenteil sagen kann. Je weiter aber der Oxydationsprozeß vorschreitet, desto mehr verschwindet die Schwefelsäure, desto mehr Salze sind vorhanden und desto mehr treten die Einflüsse der Tensionsänderungen hervor und teilweise die Erscheinungen des Entwässerns, was zur Folge hat, daß desto weniger Wasser nötig ist, je mehr die Destillation dem Ende naht.

Außerdem sei noch auf einen Umstand hingewiesen, der auch eine bedeutende Rolle hierbei spielt: die Bildung und Anwesenheit von freiem Sauerstoffe im Reaktionsgemische, welcher die Wirkung eines Luft- oder Dampfstromes ausübt. Am Anfang ist Sauerstoff reichlich vorhanden und die Destillation wird dadurch gesteigert; aber allmählich sinkt dessen Menge. Aus diesem Grunde ist es vorteilhaft, einen Überschuß des Oxydationsmittels und der Säure zu verwenden und dieselben allmählich in Form von Lösungen zuzugeben.

Schon L. TSCHUGAJEEF¹⁾ und M. BORODULIN haben auf den Umstand verwiesen, daß die Destillation von OsO_4 aus K_2OsO_4 am leichtesten und schnellsten mit Salpetersäure und mit einer sauren Lösung von Permanganat, etwas langsamer mit Chlor verläuft. Nach dem oben Gesagten, versteht sich das von selbst.

Methode 5. Endlich wurde noch die Oxydation von während der Regeneration dargestelltem Osmiumsulfid, dem gewöhnlichsten Ausgangsmaterial, untersucht. Hierbei wurden die verschiedensten Oxydationsmittel erprobt. Am langsamsten wirkten Chlor- und Bromwasser, dann Königswasser mit Überschuß von Salzsäure; fügt man aber zu Königswasser mehr Salpetersäure oder Natriumchlorat²⁾ hinzu, so wird die Oxydation um das Doppelte und Dreifache beschleunigt; wirksamer erwies sich auch Natriumnitrit mit Schwefelsäure; gut und schnell wirkten Permanganat und Bichromat des Natriums mit Schwefelsäure, und am besten Chromsäure mit Schwefelsäure. Während Kaliumpermanganat und -bichromat anfangs nur etwas festes OsO_4 lieferten, ergab das Chromsäuregemisch viel mehr desselben.³⁾ Die besten Resultate erhält man, wenn Schwefelsäure und Chromsäureanhydrid im Verhältnis nach der Gleichung $2\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$ und

¹⁾ Protokoll der Sitzung des Platininstituts vom 18. März 1919.

²⁾ Vgl. K. A. HOFMANN, *Zbl.* 1913, 2, 227, und *Ber.* 45, 3329; *Zbl.* 1913, 3, 231, und *Ber.* 46, 1657.

³⁾ Besonders wichtig bei Anwesenheit von oxydierenden Gruppen der Nitrate, Chlorate, Chromate usw.

in bestimmter Konzentration gewählt werden: 50 %- bis 75 %ige Schwefelsäure, zu der portionenweise eine 10 %- oder 20 %ige Chromsäureanhydridlösung zugefügt wird. Diese Konzentrationsverhältnisse sind die optimalen, wobei eine bedeutende Menge festes OsO_4 erzielt wird, welches wenigstens die Hälfte des ganzen Osmiums ausmacht; außerdem verläuft der Oxydations- und Destillationsprozeß schnell und geht keine Säure über.

Methode 6. Auf Grund alles in dieser Abhandlung bisher Gesagten ist es am besten, die Regeneration in folgender Weise durchzuführen: die Rückstände werden nach einer der beschriebenen Methoden (1—4) je nach den Eigenschaften und dem Grade der Verunreinigungen derselben oxydiert; das hierbei erzielte alkalische Destillat wird bis zur schwach alkalischen Reaktion abgestumpft und mit einer Natriumsulfidlösung behandelt, bis auf 90° während 30 Min. erhitzt, dann unter Zugabe von etwas Formalin schwach angesäuert und Ammoniumchlorid zugefügt und nochmals 15 Min. erhitzt. Danach wird die Flüssigkeit vom Niederschlage kalt abdekantiert, mit Wasser gewaschen, auf der Nutsche abgesaugt, getrocknet und gewogen.

Das trockene Osmiumsulfid, oder besser gesagt Hydroxysulfid, wird in eine Retorte mit Tubulus und Stopfen gebracht, an deren Ende eine kurzhalsige (zwecks bequemer Erhitzung des Retortenhalses) Flasche mit Glasstopfen fest aufgesetzt wird, die mit Eiswasser gekühlt wird. Im gegebenen Falle war der Inhalt der Retorte etwa $100\text{--}150\text{ cm}^3$ und der der Vorlage 10 cm^3 bei einer Menge von 10 g Osmiumsulfid. Statt der theoretischen Mengen (berechnet auf OsS_4 !) wurde ein Überschuß gewählt, z. B. 5 g CrO_3 , in 25 cm^3 Wasser gelöst, und zu der Lösung 25 cm^3 Schwefelsäure hinzugefügt. Das heiße Gemisch wird in die Retorte gebracht, welche auf einem Glycerinbade (ein der Retortengröße entsprechender Tiegel aus Eisen- oder Kupferblech) schnell erhitzt wird. Schon bei einer Temperatur des Bades von $125\text{--}130^\circ$ destilliert OsO_4 in Form einer dicken, hellgelben Flüssigkeit, die bald im Retortenhalse erstarrt, so daß man denselben mit Hilfe einer Flamme erwärmen muß. In solchem festen Zustande destilliert etwa 60 % des gesamten Osmiums. Sobald die Temperatur höher steigt, wird die Vorlage geändert und weiter erhitzt: die Temperatur steigt an, und bei $150\text{--}160^\circ$ (Bad) destilliert eine konzentrierte Lösung von OsO_4 (einige cm^3). Dieselbe wird mit NaNO_3 gesättigt und von neuem destilliert. In dieser Weise kann man in ein

paar Stunden 95 % der Gesamtmenge des Osmiums überdestillieren. Die zurückbleibenden 5 % in der Retorte kann man nach Zugabe von Wasser und neuem Chromsäuregemisch völlig abdestillieren.

Das rohe feste Produkt wird über Phosphorpentoxyd getrocknet und dann in einen entsprechend kleinen Würtzkolben gebracht, frisches Pentoxyd zugegeben und auf das Seitenrohr des Kolbens ein ebenso großer Würtzkolben gesetzt, der nötigenfalls mit Wasser gekühlt wird (daher kein Kühler nötig). Dann wird aus dem einen Würtzkolben in den anderen das OsO_4 destilliert. Nach Beendigung der ersten Destillation wird die Vorlage mit OsO_4 zum Destillationskolben und der andere gereinigt, getrocknet und zur Vorlage gemacht; nach Zugabe von Pentoxyd wird wieder destilliert usw. behandelt, bis das OsO_4 frei von Wasser wird, was man nach der Temperatur und den Eigenschaften des Destillats beurteilen kann. Das Endprodukt ist vollständig chemisch rein.

Es sei noch bemerkt, daß der Hals des Würtzkolbens länger als gewöhnlich sein muß, damit die Osmiumdämpfe nicht zu sehr mit dem Korkstopfen des Thermometers in Berührung kommen, und daß das Seitenrohr näher an der Kugel des Kolbens sitzen und von solcher Länge sein muß, daß das Ende desselben bis zur Mitte der Kugel des anderen Würtzkolbens reicht.

Fassen wir nun die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so kommen wir zu folgenden Schlüssen:

1. Die geringste Dampftensionsänderung des Lösungsmittels in ternären Systemen ruft eine starke Dampftensionsänderung des OsO_4 hervor, welches sich leicht und fast völlig ausscheiden läßt.

2. Das Osmium und seine Verbindungen werden am schnellsten und leichtesten durch solche Methoden oxydiert, bei welchen sich reiner elementarer Sauerstoff bildet, während verschiedene Oxyde des Chlors, des Stickstoffes usw. langsamer wirken.

3. Bei der gleichzeitigen Oxydation und Destillation des Osmiums spielen physikalische Verhältnisse der Dampftensionen und chemische Löslichkeitsverhältnisse eine große Rolle.

4. Das metallische Osmium und teilweise sein Sulfid verhalten sich in betreff der Oxydation wie eine organische Substanz: dieselben werden durch die in der organischen Chemie üblichen Mittel und Methoden am leichtesten oxydiert.

5. Das OsO_4 verhält sich bei der Destillation aus wäßrigen Lösungen wie eine organische Substanz, indem es sich durch bestimmte Mineralsalze entwässern und aussalzen läßt und durch Wasserdampf leicht abdestilliert wird.

Diese Eigenschaften des Os und OsO_4 sind um so merkwürdiger, wenn man bedenkt, daß dieses Element in der achten Gruppe, also weit von der vierten, steht. OsO_4 erinnert in vieler Hinsicht an Phenol: die Löslichkeit wie auch der Smp., die Dampftensionsverhältnisse und die Erscheinungen des Entwässerns sind für beide identisch; beide sind schwache Säuren [betreffs OsO_4 vgl. L. Tschugajeff¹⁾] und zeigen eine sehr unbedeutende elektrische Leitfähigkeit [Phenol²⁾ $\mu = 0,14$ bei $v = 25\text{ L}$, OsO_4 ³⁾ spez. Leitfähigkeit = $1 \cdot 10^{-11}$ rez. Ω], leichte Löslichkeit in Ätzalkalien, Flüchtigkeit, Giftigkeit usw.

6. Es sind die verschiedensten Regenerationsmethoden untersucht worden und eine allgemeine Methode wurde ausgearbeitet, chemisch reines OsO_4 darzustellen; hierbei ist der Satz aufgestellt worden, daß überall die Anwendung der Natriumsalze in jeder Hinsicht vorzuziehen ist.

Die Untersuchung wird betreffs wäßriger Lösungen weitergeführt und auch auf indifferente organische Substanzen (Solventien) erstreckt; außerdem wird eine genaue physikalisch-chemische Untersuchung der vorhandenen Gleichgewichte und der Dampftensionen in wäßrigen und in nichtwäßrigen Lösungen, wie auch des Einflusses verschiedener Kationen und Anionen vorgenommen. Im Zusammenhange mit den Tatsachen am Schluß (5) wird eine ausführliche Bestimmung der Leitfähigkeit, H-Ionenkonzentration und Dissoziation für Phenol und OsO_4 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen Kollegen, welche meine pädagogischen Arbeiten für dieses Jahr übernommen haben, meinen herzlichsten Dank für die dadurch ermöglichte Förderung dieser Abhandlung auszusprechen.

¹⁾ Zbl. 1919, 1, 81; *Compt. rend.* 167, 162.

²⁾ A. BADER, *Ztschr. phys. Chem.* 6 (1890), 289.

³⁾ H. WARTENBERG, *Zbl.* 1925, 1, 480; *Lieb. Ann.* 440 (1924), 97,

St. Petersburg-Leningrad, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität und Platininstitut der Akademie der Wissenschaften, 31. März 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. April 1927.

Zur Frage über die Löslichkeit des natürlichen Halbhydrats von Gips nach dessen Erhitzen bei verschiedenen Temperaturen.

Von A. J. SWORYKIN.

Mit 2 Figuren im Text und einer Tafel.

Gips kann bekanntlich in mehreren Modifikationen existieren: in Form von Dihydrat — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Halbhydrat — $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und wasserfreiem Anhydrid — CaSO_4 . Vom Anhydrid sind mindestens zwei Modifikationen bekannt — eine lösliche und eine unlösliche.

Die Frage bezüglich der Entstehungs- und Existenzbedingungen dieser Modifikationen beschäftigte daher schon seit langer Zeit die Forscher, sowie auch die Frage bezüglich der Ursachen des Abbindens des Gipses.

Die Forschungen ergaben, daß die allgemeinen Existenzbedingungen der Hydrate des Gipses sich scharf von den gewöhnlichen Systemen unterscheiden. Dieses läßt sich dadurch erklären, daß es keine genau definierten Übergangspunkte der einen Modifikation in die andere gibt und daß keine genau definierten Grenzlinien sich angeben lassen.

Die Arbeiten von POTYLIZIN, ROLAND, VAN'T HOFF, HULLET, LE CHATELIER, GLASENAPP, BUDNIKOFF und SSYRKIN, NEUGEBAUER, P. JOLIBOIS, P. LEFÈVRE u. a. führten nicht zu erschöpfenden Resultaten. Dieses läßt sich hauptsächlich durch die Kompliziertheit des Systems CaSO_4 und H_2O erklären, aus welchem Grunde auch die Phasenregel sich nicht mit Erfolg anwenden läßt.

Nach VAN'T HOFF¹⁾ existieren folgende Umwandlungspunkte:

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in CaSO_4 — unlösliches Anhydrid — bei 66°C ,

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in CaSO_4 — lösliches Anhydrid — bei 89°C ,

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ — Halbhydrat — bei 107°C .

Diese Daten zeigen, daß von 0 — 107° alle vier Phasen: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 in einer löslichen und einer unlöslichen Modifikation vorhanden sein können, ebenso wie daß

¹⁾ J. H. VAN'T HOFF, E. F. ARMSTRONG, W. HINRICHSSEN, F. WEIGERT und G. JUST, *Z. phys. Chem.* 45, 257—306.

der Umwandlungspunkt $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ höher liegt, als in dem wasserfreien unlöslichen oder löslichen Anhydrid.

Die zahlreichen Literaturangaben widersprechen sich zum Teil, und das läßt sich auf folgende Weise erklären: Einerseits ist das Ausgangsmaterial unhomogen infolge des gleichzeitigen Vorhandenseins von verschiedenen, bis 107° möglichen Gipsmodifikationen, von Halbhydrat und Anhydrid zwischen 160 und 200° und bei noch höheren Temperaturen allein der wasserfreien Modifikationen. Andererseits sind die von VAN'T HOFF und seinen Schülern festgelegten Umwandlungstemperaturen auf indirektem Wege bestimmt worden und sind eben theoretische Punkte. Praktisch vollzieht sich die Umwandlung derart, daß die eine Modifikation tief in das Gebiet hineinragt, in welchem andere Modifikationen stabil sind.

Die Fragen bezüglich der Lösungsgeschwindigkeit des bei verschiedenen Temperaturen gebrannten Gipses und der Eigenart des Kristallisationsvorganges sind in den Arbeiten von BUDNIKOFF und SSYRKIN¹⁾ behandelt. Durch Versuche wurde die Lösungsgeschwindigkeit des Gipses bestimmt, der in einem weiten Temperaturintervall zwischen 100 und 800° durch Brennen von chemisch reinem, synthetisch gewonnenen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten worden ist.

Das Ziel unserer Arbeit war: in der ersten Arbeit dieselben Fragen in bezug auf das natürliche Halbhydrat, in der zweiten in bezug auf den natürlichen Anhydrit²⁾ zu lösen. Die Frage erweckte um so mehr Interesse, als im Ausgangsmaterial im ersten Falle nur $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, im zweiten nur CaSO_4 in der löslichen und unlöslichen Form³⁾, oder nur in letzterer vorlagen. Die Abwesenheit einer anderen Modifikation im Material, sei es auch als Keim, welcher die Kristallisation des Dihydrats veranlassen könnte, ist von wesentlicher Bedeutung. Auf diesen Umstand wird in einer Reihe anderer Arbeiten hingewiesen, unter anderem in den Arbeiten von JOLIBOIS und CHASSEVENT.⁴⁾ Außerdem war diese Fragestellung notwendig, um in bezug auf die Löslichkeit das natürliche Material mit dem Produkt zu vergleichen, welches durch Brennen von reinem, synthetisch erhaltenen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten worden ist.

¹⁾ BUDNIKOFF und SSYRKIN, *Berichte des Polytechnikums zu Iwanowo-Wosnessensk* 6 (1922), 235.

²⁾ Die Anregung zum letzteren Teil Arbeit verdanke ich Prof. P. BUDNIKOFF.

³⁾ BUDNIKOFF und SWORYKIN, Zur Frage von der Gipsregeneration; *Berichte des Polytechnikums zu Iwanowo-Wosnessensk* 10 (1926), 49.

⁴⁾ JOLIBOIS und CHASSEVENT, *Compt. rend.* 177 (1923), 113—116.

Das natürliche Halbhydrat beansprucht insofern Interesse, als es im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur seine Beständigkeit unter gewissen, in der Natur vorhandenen Bedingungen beweist. Aus den Arbeiten von VAN'T HOFF dagegen ließ sich folgern, daß das Existenzgebiet des Halbhydrats ein metastabiles Gebiet ist, weil die Umwandlung des Dihydrats in das Anhydrid bei niedrigerer Temperatur stattfindet als in das Halbhydrat.

Die Untersuchungen wurden mit einem natürlichen Gips ausgeführt, der seiner chemischen Zusammensetzung nach dem Halbhydrat entsprach.

Diesen Gips fanden wir, als wir verschiedene Muster von Gips aus der Sammlung des Polytechnischen Instituts zu Riga einer Analyse unterzogen. In der von uns durchgesehenen Literatur fanden wir nicht die Erwähnung eines natürlichen Halbhydrats.

Die Analyse ergab:

CaO	38,55 %
SO ₃	54,98 „
H ₂ O	6,18 „
Unlösliche Rückstände. .	0,23 „

Zu den nachfolgenden Versuchen wurde das natürliche Halbhydrat während 2 Stunden auf 100—1000° erhitzt. Temperaturen bis 400° wurden mittels eines Quecksilberthermometers, höhere mittels eines Thermoelements nach LE CHATELIER gemessen.

Da die Korngröße die Löslichkeit stark beeinflußt, wurde der gepulverte Gips vor dem Brennen durch ein 9000-Maschensieb gesiebt und darauf im Achatmörser zerrieben. Kurz vor dem Versuch wurde der gebrannte Gips nochmals schnell zerrieben. Die Korngröße betrug 0,0002—0,0003 mm.

Die Löslichkeit des Gipses wurde durch Messung der Leitfähigkeit bestimmt. Für jeden Versuch betrug die Einwage des gebrannten Gipses 1 g auf 100 cm³ Wasser, so daß die Lösung sich beständig im Gleichgewicht mit der festen Phase befand. Die Einwage wurde schnell in ein Leitfähigkeitsgefäß von 200 cm³ Inhalt geschüttet. Das Gefäß enthielt ein Thermometer und einen Schraubentrührer. Die Versuche wurden bei einer konstanten Tourenzahl — 3000 Umdrehungen pro Minute — ausgeführt. Die Kapazität des Gefäßes wurde zu Anfang und am Schluß eines jeden Versuches kontrolliert. Die erhaltenen Resultate — die spezifische Leitfähigkeit — sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Wie aus der Tabelle und den in Fig. 1 abgebildeten Kurven ersichtlich ist, sinkt mit steigender Temperatur die spezifische Leitfähigkeit.

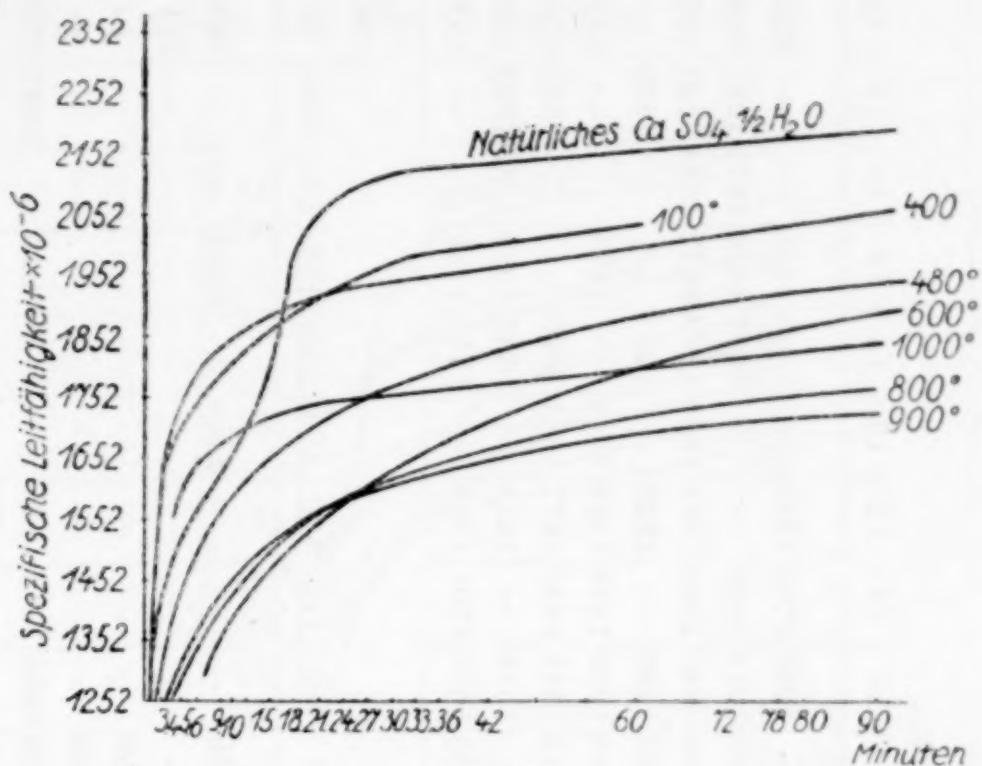


Fig. 1.

Ein abweichendes Verhalten zeigt der bei 1000° geglühte Gips. Dieses läßt sich durch Änderung im Bau der Molekel und durch teilweise Bildung von CaO erklären.

Mittels der Formel von HULLET¹⁾:

$$\frac{\text{mg Mol}}{\text{Liter}} = - 0,354 + 5211 K_{25} + 841400 K_{25}^2$$

läßt sich aus der Leitfähigkeit die Menge des gelösten $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ berechnen. Da die Versuche bei 20° ausgeführt wurden, mußte für diese Temperatur bei der Berechnung der Koeffizient 0,023 eingeführt werden.

Tabelle 2 gibt die entsprechenden Werte:

Tabelle 2.

Ausgangsmaterial		Menge des gelösten CaSO_4 in g pro Liter					
		nach Minuten:					
		6	12	18	30	60	90
Natürliches $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	0°	1,3696	1,5644	1,8853	2,0273	2,0893	2,1272
„ gebrannt bei	100	1,6090	1,6732	1,7453	1,8511	1,9072	—
„ „	400	1,6392	1,7115	1,7569	1,8037	1,8970	1,9426
„ „	480	1,3271	1,4624	1,5186	1,6022	1,7669	1,8158
„ „	600	1,0191	1,2361	1,3389	1,4546	1,6543	1,7669
„ „	800	1,1440	1,2836	1,3599	1,4330	1,5422	1,5969
„ „	900	1,1759	1,2242	1,4005	1,4324	1,4873	1,5530
„ „	1000	1,4644	1,5388	1,5644	1,5969	1,6290	1,6884

¹⁾ Z. phys. Chem. 42 (1903), 581.

Die Auflösung des $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ erfolgt anfangs schnell, später langsamer.

Die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges läßt sich übersichtlich aus den Kurven der Fig. 2 erkennen.

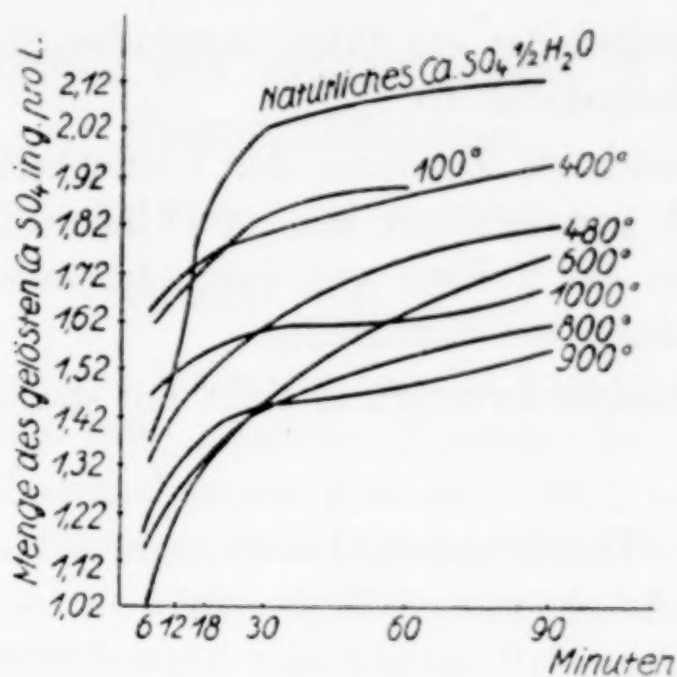


Fig. 2.

Wie ersichtlich, nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit des Anhydrids ab, und wir erhalten eine Reihe von allmählich weniger ansteigenden Kurven.

Beobachtet man die Kristallisation des feinst zerriebenen Halbhydrats unter dem Mikroskop bei 700facher Vergrößerung, so findet man nach einem oder mehreren Tagen vereinzelt sehr kleine Kristalle. Dasselbe Verhalten beobachtet man nach Erhitzen des gepulverten Halbhydrats im Trockenschrank auf 30° , 45° , 60° und 73° . Das Bild ändert sich aber völlig, wenn auf 83° oder höher erhitzter Gips mit Wasser reagiert: schon nach 7 Minuten beobachtet man ein schnelles Kristallisieren von Dihydrat zu wohlausgebildeten Kristallen. Zum Beleg sind hier Lichtbilder beigelegt: Fig. 1, Taf. 3, nicht erhitztes natürliches Halbhydrat; Fig. 2, Taf. 3, dasselbe Material auf 60° und Fig. 3, Taf. 3, dasselbe auf 83° erhitzt; sämtliche Figuren sind bei 700facher Vergrößerung erhalten worden.

Da das schnelle Wachstum der Kristalle für dasselbe Temperaturintervall gefunden worden ist, für welches van't Hoff die Bildung der löslichen Modifikation annimmt, so liegt der Gedanke nahe,

die beobachtete Erscheinung mit der Bildung von löslichem Anhydrid in Beziehung zu bringen.

Diese Voraussetzung soll weiterhin geprüft werden.

Zusammenfassend läßt sich folgern:

1. Die Löslichkeit des geblühten natürlichen Halbhydrats nimmt mit steigender Temperatur ab.

2. Eine beobachtete Zunahme der Löslichkeit des natürlichen Halbhydrats nach dem Brennen bei 1000° läßt sich erklären durch Änderung im Bau der Molekel und durch teilweise Dissoziation des Gipses unter Bildung von Estrichgips.

3. Die Lösungsgeschwindigkeit sinkt mit steigender Temperatur des Brennens.

Iwanowo-Wosnessensk, *Laboratorium für anorg.-chemische Technologie des Polytechnischen Instituts.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1927.

Über die Löslichkeit des Halogensilbers in konzentrierten Halogenidlösungen.

Von L. DEDE und TH. WALTHER.

Mit einer Figur im Text.

Die Löslichkeit des Halogensilbers in konzentrierten Lösungen anderer Halogenide mit gleichem Halogen ist oft Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen. Will man jedoch diese Löslichkeit in den Lösungen verschiedener Halogensalze zueinander in Beziehung setzen, so dürfte die Definition der Konzentration bei den früheren Untersuchungen berechtigten Bedenken begegnen. Von den verdünnten Lösungen her sind wir es gewohnt, die Konzentration in Volumnormalität auszudrücken. Nun ist bekannt, daß aus den Lösungen des Halogensilbers in Halogenidlösungen ersteres durch Zusatz von Wasser zum Teil oder ganz wieder ausgefällt wird; seine Löslichkeit ist somit eine Funktion des Verhältnisses von Wasser zum gelösten Halogensalz. Dieses Verhältnis kommt aber in der Volumnormalität nicht zum Ausdruck. Es sind zwar in gleichen Raumteilen äquivalente Salzmengen gelöst, aber die Menge des vorhandenen Wassers ist unbekannt und vor allem ist das Verhältnis Salz:Wasser mit jedem Salze wechselnd. Es ist klar, daß diese Differenz von Wassermengen bei den zu vergleichenden Salzlösungen um so stärker ins Gewicht fällt, je konzentrierter die Lösungen sind. Es mag noch weiter die Frage auftreten, ob man bei hochkonzentrierten Lösungen überhaupt noch berechtigt ist, zwischen Lösungsmittel und Gelöstem zu unterscheiden oder ob es nicht richtiger ist, solche Gebilde als Mischungen anzusprechen. Beide Überlegungen veranlaßten uns, bei den nachfolgenden Untersuchungen Halogenidlösungen zu verwenden, bei denen äquivalente Salzmengen in der gleichen Anzahl von Molen Wasser gelöst waren. Das Ergebnis unserer Untersuchungen dürfte die Richtigkeit der vorstehenden Überlegungen bereits dargetan haben, spätere Untersuchungen über das Verhalten hochkonzentrierter Lösungen, deren Ergebnisse demnächst veröffentlicht werden, haben aber weitere

interessante Gesetzmäßigkeiten gezeigt und die Zweckmäßigkeit der Konzentrationsangaben in Molverhältnissen noch fester begründet.

Man hat die Löslichkeit des Halogensilbers in Lösungen von Halogensalzen mit gleichem Anion durch die Annahme einer Bildung stöchiometrisch wohldefinierter Komplexverbindungen¹⁾, die durch Wasserzusatz gespalten werden, zu erklären versucht und es sind daher zahlreiche Versuche unternommen, solche Verbindungen zu isolieren, ohne daß es je gelungen wäre, ein derartiges Komplexsalz zu fassen, vielmehr schied sich in allen Fällen sowohl beim Eindunsten wie beim Abkühlen stets das Halogensilber oder dieses neben dem überschüssigen Halogensalz aus. Einzig BERTHELOT²⁾ glaubte durch Kristallisation aus wäßriger Lösung eine Verbindung von der Zusammensetzung $6\text{KBr} \cdot 2\text{AgBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten zu haben, doch konnten spätere Forscher³⁾ diese Angaben nicht bestätigen. Auch die thermische Analyse der Schmelzen Halogensilber–Halogenid gibt keine Anhaltspunkte für die Existenz wohldefinierter Komplexverbindungen.

Daß allerdings zwischen den lösend wirkenden Chlorionen und dem Silber eine gewisse Bindung besteht, darauf deuten die zahlreich durchgeführten elektrolytischen Überführungsversuche, bei denen stets das Silber in kleinen Mengen zur Anode mitgeführt wurde. Es scheint uns aber verfehlt, daraus — lediglich aus Analogie mit anderen Silberkomplexen — auf bestimmte Verbindungen schließen zu wollen.

Sicher spielen die starken elektrischen Felder der in hoher Konzentration gelösten Ionen eine wesentliche Rolle bei der Aufspaltung des Halogensilbergitters. Auch ohne daß eine feste Bindung zwischen den in großem Überschuß vorhandenen Halogenionen und dem gelösten Silber besteht, werden erstere allein schon durch ihre Feldwirkung das Silber mit zur Anode nehmen.

Nach allem scheint uns die Frage nach der Ursache der Löslichkeit des Halogensilbers zurzeit theoretisch noch wenig geklärt und es dürfte zweckmäßig sein, durch eine exakte Messung dieser Löslichkeit in konzentrierten Halogensalzlösungen, deren Konzentrationen nach oben ausgeführten Gesichtspunkten in Molverhältnissen definiert sind, die experimentellen Grundlagen zur Beurteilung dieser Frage zu erweitern.

¹⁾ E. H. RIESENFELD u. H. FELD, *Z. Elektrochem.* **26** (1920), 286.

²⁾ BERTHELOT, *Ann. chim.* [5] **29** (1883), 271; *Compt. rend.* **49** (1883), 912.

³⁾ U. a. HELLWIG, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 157.

Die Versuchsanordnung.

Die Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen erfolgte in der in Fig. 1 abgebildeten Apparatur, die der eine von uns (D.) schon bei zahlreichen Vorversuchen, die zum Teil bis 1910 zurückliegen, mit sehr gutem Erfolge benutzt hat.

Die Apparatur besteht in der Hauptsache aus dem Reaktionsgefäß *A*, dem Filterröhrchen *d-e* und einem Erlenmeyerkölbchen *B*. Verschiedene Größen des Gefäßes *A* (60, 120 und 300 cm³ Fassungsvermögen) und dementsprechend große Kölbchen *B* gestatteten die

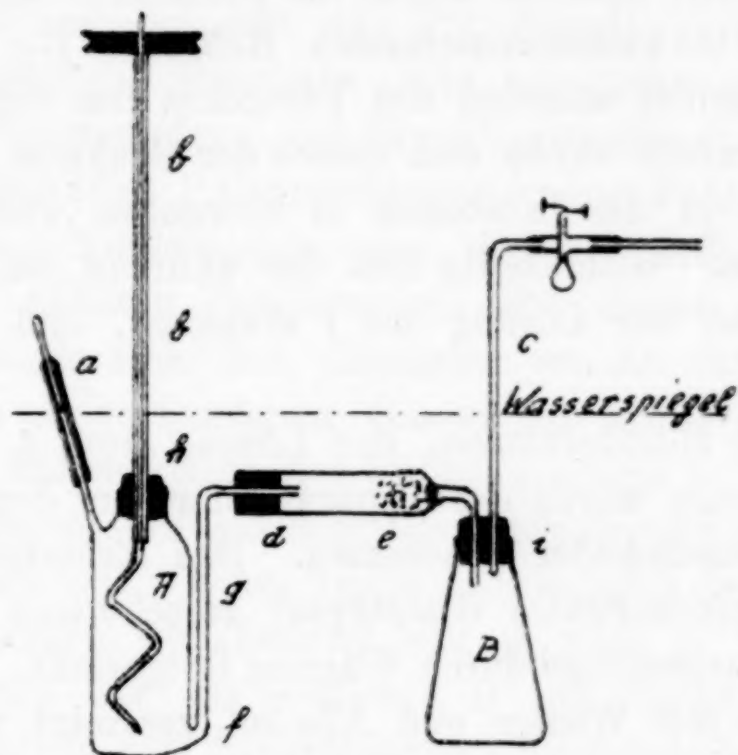


Fig. 1.

Menge des Lösungsmittels nach Bedarf zu variieren. Das Reaktionsgefäß wurde bei *a* mittelst eines passend gebogenen Trichters beschickt, der ganze Apparat nach vollständiger Zusammensetzung in einem etwa 40 Liter fassenden Thermostaten gebracht und bei *b* und *c* mit Klammern und Stativ befestigt. Die Dichtungen bei *a*, *d*, *h* und *i* bestanden aus gutem Gummi. Rasches Rühren mittelst eines Glasrührers, der durch das eng anschließende Glasrohr *b* geführt und von einer kleinen RABER'schen Turbine getrieben wurde, sorgte im Gefäß *A* für gute dauernde Durchmischung. In dem Filterröhrchen befand sich bei *e* zunächst ein feines Platindrahtnetz, dann eine dünne Asbestschicht und schließlich zur Versteifung des Ganzen ein Pfropfen Glaswolle. Auf sorgfältigstes Präparieren der Filterröhrchen wurde großer Wert gelegt, weil vom raschen Filtrieren die Genauigkeit der Versuche namentlich bei

höheren Temperaturen wesentlich abhängt. Vermittels des Röhrchens *c*, an dem noch Schlauch und Mundstück saß, wurde nach Beendigung des Versuches durch leichtes Saugen mit dem Munde die Lösung von *A* nach *B* durch das Asbestfilter herübergezogen, ohne daß die Lösung dabei eine Temperaturänderung erfahren konnte. Das untere Ende des Röhrchens *c* war zu einer feinen Öffnung ausgezogen, um Verdampfung auf diesem Wege möglichst zu verhüten. Zu Beginn des Versuches wurde durch *c* Luft eingeblasen und der Schlauch am oberen Ende von *c* mit Quetschhahn verschlossen; dadurch wurde die Flüssigkeit aus dem mit dem Reaktionsgefäß *A* kommunizierenden Röhrchen *f-g* verdrängt und das Röhrchen selbst während des Versuches frei von Lösungsmittel gehalten, andernfalls würde sich dieses der Reaktion entziehen, aber als erstes mit in das Kölbchen *B* übergehen und so merkliche Fehler bedingen. Gleichzeitig ließ der während des Versuches unveränderte Stand der Lösung bei *f* erkennen, daß die Apparatur dicht war.

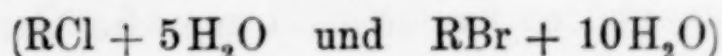
Nach dem Hinübersaugen der Lösung von *A* nach *B* durch das Filterröhrchen wurde der Apparat sofort aus dem Thermostaten entfernt und auseinander genommen. Das Erlenmeyerkölbchen *B* wurde mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschlossen und die darin befindliche Lösungsmenge durch Wägung festgestellt. Das Reaktionsgefäß *A* wurde mit Wasser und Alkohol gereinigt und mit durchgesogener Luft getrocknet, um sofort wieder gebrauchsfertig zu sein. Dabei wurde die Hauptmenge des nicht gelösten und in *A* zurückgebliebenen Halogensilbers darin belassen und beim nächsten Versuch wieder mitbenutzt. Die Filterröhrchen konnten ebenfalls wiederholt benutzt werden, nachdem sie mit destilliertem Wasser sorgfältig gereinigt und getrocknet waren. Später¹⁾ wurden an Stelle der beschriebenen Filterröhrchen solche mit eingeschmolzenem Filter aus gesintertem Glase der Firma Schott & Gen., Jena, benutzt, die den großen Vorteil hatten, sich schnell reinigen und wieder gebrauchsfertig machen zu lassen; vor allem aber bestand nicht die Gefahr, daß bei zu kräftigem Lufteinblasen bei *c* das Filter sich löste und so undicht wurde. Bei langem Gebrauche trat allerdings ein anderer Übelstand in Erscheinung: Durch das dauernde Reiben des Rührers in dem Führungsrohr *b* wurde stets etwas Glas abgerieben, das

¹⁾ Namentlich bei Versuchen, die von Herrn Fr. ENSSLIN in diesem Institut angestellt wurden und über die demnächst zu berichten sein wird.

allmählich die Poren des Glasfilters verstopfte und aus diesem nur durch Flußsäure wieder zu entfernen war. Wir haben jedoch auf die Behandlung mit Flußsäure verzichtet und die verstopften Röhrchen durch neue ersetzt, einmal weil die Verstopfung erst nach ziemlich langem Gebrauche eintrat und andererseits der Preis der Röhrchen kein hoher ist.

In Übereinstimmung mit HELLWIG¹⁾ ergaben Versuche, daß das Lösungsgleichgewicht in verhältnismäßig kurzer Zeit zu erreichen war. Es wurde deshalb bei 20° 4 Stunden, bei 40° 3 Stunden, bei 60° 2 Stunden und bei 80° nur 1¹/₄ Stunde gerührt. Längeres Rühren verbessert die Resultate nicht nur nicht, sondern bedingt durch erhöhte Verdampfung und damit verbundener Konzentrationsänderung der lösenden Halogenidlösung kleine Fehler.

Infolge der Verdampfung von Wasser sind alle Versuchsergebnisse bei höheren Temperaturen mit einem geringen Fehler behaftet. Es zeigte sich, daß, abgesehen von der Sättigung des über der Lösung in *A* vorhandenen Gasraumes mit Wasserdampf, zuweilen an den kalten Teilen des Führungsrohres *b* Wassertröpfchen sich niederschlugen; deshalb war das Führungsrohr so eng wie möglich gewählt worden. Eine zweite Verdampfungsmöglichkeit trat beim Hinübersaugen der Lösung von *A* nach *B* in Erscheinung, indem sich nicht nur das Kölbchen *B* mit Dampf füllte, sondern sich auch Wasser in dem Saugröhrchen *c* kondensierte. Wenn trotzdem an der beschriebenen Versuchsanordnung festgehalten wurde, so geschah es deshalb, weil der ohnehin nicht große Fehler infolge der großen Menge angewandten Lösungsmittels²⁾ (100—300 g) sowie der kleinen Menge gelösten Silbersalzes (durchschnittlich 50 mg) nur in sehr geringem Maße zur Geltung kommt. Bei komplizierteren Apparaturen, die diesen Fehler vermieden hätten, treten infolge des viel umständlicheren Arbeitens leicht andere Fehler auf. Vergleichsversuche haben gezeigt, daß der Einfluß der Verdampfung auf die Löslichkeit des Silberhalogenids die analytische Fehlergrenze in den meisten Fällen nicht übersteigt. Dagegen ist der Verdampfungsfehler von einigem Einfluß auf die Löslichkeit des Halogensilbers bei den konzentriertesten Lösungsmitteln



¹⁾ HELLWIG, *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 157.

²⁾ Unter Lösungsmittel ist hier und im folgenden stets die zur Lösung benutzte Halogensalzlösung zu verstehen. Als Lösung wird stets die mit Halogensilber gesättigte Lösung bezeichnet.

mit dem großen Lösungsvermögen für die Silbersalze, weil hier eine geringe Konzentrationsänderung des Lösungsmittels eine relativ große Änderung des Lösungsvermögens für die Silbersalze zur Folge hat. Diese Versuche müssen daher als die am wenigsten genauen bezeichnet werden.

Zur Konstanthaltung der Temperaturen diene ein Thermostat von 40 Liter Inhalt mit Toluol-Quecksilberregulator und Gasheizung; die Temperaturen sind auf $0,1^{\circ}$ genau definiert.

Die analytischen Methoden.

Da es sich bei der Bestimmung des gelösten Halogensilbers um relativ geringe Mengen handelte, so mußte der analytischen Methodik besondere Beachtung geschenkt werden.

HELLWIG¹⁾ hat die Ausfällung des Halogensilbers durch einfaches Verdünnen der Lösung mit Wasser vorgenommen, allein dieses Verfahren erwies sich als nicht zuverlässig. Das gelöste Chlor- oder Bromsilber wird zwar beim Verdünnen auf 3—4% Salzgehalt zum größten Teil ausgeschieden, doch lassen sich im Filtrat mit Kaliumjodid stets noch wägbare Mengen von Jodsilber fällen. Bei den verdünnteren Lösungsmitteln, die nur wenig Halogensilber lösen, läßt sich durch einfaches Verdünnen nur ein geringer Bruchteil des gelösten Silberhalogenids zur Abscheidung bringen.

Wie der eine von uns (D.) früher bereits festgestellt hat, läßt sich das gelöste Halogensilber schon aus den unverdünnten Lösungen durch Zusatz von Kaliumjodid in geringem Überschuß quantitativ als Jodsilber fällen, wovon man sich leicht überzeugen kann, indem man das Filtrat mit etwas Natriumsulfidlösung versetzt. Um den Niederschlag frei von Chlor- bzw. Bromsilber zu erhalten, ist es notwendig, vor einer Abscheidung der letzteren, sei es durch Verdünnen oder Abkühlen, das Kaliumjodid hinzuzufügen. Übrigens hat schon FIELD²⁾ festgestellt, daß Jodsilber in konzentrierten Chloridlösungen in der Kälte unlöslich ist. Die Vollständigkeit der Fällung war durch einen ganz geringen Überschuß an Kaliumjodid bei einem Chloridgehalt von etwa 5% stets leicht zu erreichen. Im Filtrate von Jodsilber wurde stets mit etwas Natriumnitrit auf genügendem Überschuß an Kaliumjodid geprüft. Grundsätzlich ließ sich die Fällung des Bromsilbers aus seinen Lösungen als Jodsilber in derselben Weise ausführen, doch mußte infolge des geringeren

¹⁾ HELLWIG, *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 157.

²⁾ FIELD, *Chem. News* 3 (1861), 17; *Jahresber.* 1861, 315.

Löslichkeitsunterschiedes von Bromsilber und Jodsilber zur Erzielung eines einheitlichen Niederschlages ein größerer Überschuß an Jodid benutzt werden.

Wegen der geringen Menge gelösten Silberhalogenids wurde stets die ganze Menge der aus einem Versuch erhaltenen Lösung zur Analyse verwandt. Bei den Versuchen bei 20° wurde nach dem Wägen die Fällung im Kölbchen *B* (vgl. Fig. 1) selbst vorgenommen, der Inhalt des Kölbchens in ein Becherglas übergespült, verdünnt und mindestens 12 Stunden stehen gelassen. Bei den bei höheren Temperaturen ausgeführten Versuchen konnte die Fällung natürlich nicht erst nach dem Erkalten ausgeführt werden, da inzwischen ein großer Teil des Chlor- bzw. Bromsilbers auskristallisiert wäre. Deshalb wurde sofort beim Auseinandernehmen der Apparatur die im Kölbchen *B* befindliche Lösung mit einer genau bestimmten Menge einer eingestellten Kaliumjodidlösung gefällt und deren Gewicht nach der Wägung vom Gesamtgewicht in Abzug gebracht. Abweichend wurde bei den konzentrierteren Lösungsmitteln, in denen sich größere Halogensilbermengen lösen, verfahren. Hier wurde die Hauptmenge des Silbers zunächst durch Verdünnen als Chlor- bzw. Bromsilber gefällt und als solches gewogen. Im Filtrat wurde dann der in Lösung verbliebene Rest als Jodsilber bestimmt.

Die erhaltenen Niederschläge wurden in Goochtiiegeln zur Wägung gebracht. Da durch Trocknen bei 130° keine ausreichende Gewichtskonstanz der Goochtiegel zu erreichen war, wurden die Tiegel im elektrischen Ofen etwa 20 Minuten auf 400° erhitzt. Ein höheres Erhitzen als auf 400° ist namentlich beim Jodsilber, wie folgende Beobachtungen zeigen, unstatthaft.

Erhitzt man Jodsilber, so geht die Farbe bekanntlich unter Umwandlung aus der hexagonalen in die reguläre Modifikation von Gelb in Ziegelrot über, bis es bei 552° zu einer braunschwarzen Masse zusammensintert.¹⁾ Hält man nun das Jodsilber einige Zeit im elektrischen Ofen auf dieser Temperatur, so kann man binnen kurzem ein gelbes Sublimat von Jodsilber am Ofendeckel oder besser an einer mit Wasser gefüllten, auf den Ofen gesetzten glasierten Porzellanschale beobachten; zuweilen sieht man dem Tiegel sogar gelbbraune Dämpfe von Jodsilber entsteigen. Gleichzeitig erleidet der Tiegelinhalt einen Gewichtsverlust von mehreren Milligrammen bis zu Zentigrammen. Ja selbst bei anhaltendem (etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde) Erhitzen auf noch niedere Temperaturen, etwa 450

¹⁾ TUBANDT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 110 (1920), 202.

oder 500°, findet geringe Sublimation statt, so daß Gewichtsverluste von einigen Zehntel Milligrammen eintreten können.

Diesen Tatsachen ist in der Literatur, besonders der analytischen, bisher keine Rechnung getragen. Nach den Angaben im GMELIN-KRAUT¹⁾ ist Jodsilber eine relativ schwerflüchtige Substanz. VOGEL²⁾ behauptet, beobachtet zu haben, daß durch starkes Erhitzen Jodsilber teilweise zersetzt wird, indem Jod verdampft, daß aber andererseits Jodsilber in geschlossenen Gefäßen erst bei Weißglut flüchtig ist. LORENZ³⁾ spricht von beginnender thermischer Zersetzung bei etwa 800°. Die hier beobachtete Sublimation hat mit einer thermischen Zersetzung nichts zu tun; das Sublimat besteht aus reinem Jodsilber und der Rückstand nimmt nach dem Erkalten wieder die ursprüngliche gelbe Farbe an. In den analytischen Lehrbüchern sowohl von FRESSENIUS als auch von TREADWELL wird die Erhitzung des Jodsilbers bis zum Schmelzen vorgeschrieben. Nach den von uns gemachten Erfahrungen ist das unstatthaft. Bei nur ganz kurzem Erhitzen dürften allerdings die Verluste gering sein, da die Verdampfungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur noch recht klein ist. Eine sorgfältige Behandlung des Jodsilbers verbietet ein Erhitzen über 400° hinaus.

Die Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen sind in den beiden folgenden Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die Werte geben an, wieviel Millimole Halogensilber sich in je einem Äquivalent des lösenden Halogensalzes verbunden mit 5, 10, 20 oder 30 Molen Wasser lösen. Die erste Spalte enthält die Angaben über das benutzte Lösungsmittel und dessen Konzentration. Spalte 2 gibt in Gramm die Gewichtsmenge Lösungsmittel an, die ein Gramm-äquivalent des lösenden Salzes enthält und in der die in Spalte 3 angegebenen Halogensilbermengen gelöst sind. Spalte 3 endlich enthält die beobachteten Löslichkeitsdaten in Millimolen. Wo Versuche doppelt ausgeführt sind, finden sich sowohl die Einzelergebnisse als auch der Mittelwert in den Tabellen. Diese Angaben mögen als Maß für die Grenzen der Reproduzierbarkeit dienen.

An diesen Zahlen ist besonders das geringe Lösungsvermögen der beiden Halogenwasserstoffsäuren bemerkenswert. Bei größerer Konzentration des Lösungsmittels liegt die Löslichkeit des Chlor-

¹⁾ GMELIN-KRAUT, Handbuch, 7. Auf., Bd. V, 2, 118.

²⁾ VOGEL, *N. Repert. d. Pharm.* 20 (1871), 129; *Jahresber.* 1871, 342.

³⁾ LORENZ, *NERNST-Festschrift* 1912, 454.

silbers in Chlorwasserstoffsäure noch merklich unter der in Lithiumchlorid. Mit zunehmender Verdünnung fallen bei tiefen Temperaturen die Kurven für die Löslichkeit in diesen beiden Lösungsmitteln zusammen, wie sich überhaupt mit wachsender Verdünnung die Kurven einander nähern.

Tabelle 1.

In einem Äquivalent Lösungsmittel lösen sich Millimole AgCl.

1. Lösungsmittel	2. Gew. eines Äquivalents Lösungsm. in g	3. Gelöste Millimole AgCl bei			
		20°	40°	60°	80°
CaCl + 5 H ₂ O ¹⁾	145,58	4,52	5,96	7,57	9,81
LiCl + „	132,48	2,85	4,19	5,77	7,91
NH ₄ Cl + 10 H ₂ O	233,66	1,978	2,91	4,22	6,10
NaCl + „	238,62	1,271	1,908 1,917	2,89 2,88	4,41
CaCl + „ ¹⁾	235,66	1,101 1,090	1,604 1,610	2,41	3,55
LiCl + „	222,56	0,636	1,087	1,775	2,82 2,84
HCl + „	216,63	0,599	0,960 0,959	1,514	2,285 2,284
KCl + 20 H ₂ O	434,9	0,416	0,733	1,310 1,307	2,25
NH ₄ Cl + „	413,8	0,383 0,388	0,681 0,684	1,185	2,07 2,08
NaCl + „	418,8	0,269	0,504	0,938	1,668
CaCl + „ ¹⁾	415,8	0,248	0,457	0,841	1,449
LiCl + „	402,7	0,172 0,170	0,171	0,360	0,712
HCl + „	396,8	0,1754 0,1741	0,175	0,349	0,663
KCl + 30 H ₂ O	615,0	0,179 0,173	0,176	0,368	0,721
NH ₄ Cl + „	594,0	0,180 0,185	0,183	0,367	0,709
NaCl + „	598,9	0,139	0,289 0,292	0,595 0,591	1,119
CaCl + „ ¹⁾	596,0	0,133	0,273	0,548 0,547	1,042
LiCl + „	582,9	0,100	0,228	0,481	0,954 0,956
HCl + „	577,0	0,099	0,226	0,461	0,903

Der Temperatureinfluß auf die Löslichkeit des Halogensilbers ist ein sehr beträchtlicher, er nimmt mit steigender Verdünnung der Lösungsmittel stark zu. Der Temperaturkoeffizient ist in den einzelnen Lösungsmitteln, selbst bei nahe zusammenliegenden Löslichkeitskurven, nicht gleich; so konnten mehrfach Überschneidungen

¹⁾ CaCl = $\frac{1}{2}$ CaCl₂.

der Kurven für die Löslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden, so bei $\text{KCl} + 30\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Cl} + 30\text{H}_2\text{O}$ und bei $\text{LiCl} + 20\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HCl} + 20\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 2.

In einem Äquivalentlösungsmittel lösen sich Millimole AgBr.

1. Lösungsmittel	2. Gew. eines Äquivalents- Lösungsm. in g	3. Gelöste Millimole AgBr bei			
		20°	40°	60°	80°
KBr + 10 H ₂ O	299,18	22,12 } 22,17 22,19 }	24,06	27,17	31,81
caBr + „ ¹⁾	280,12	9,37	11,09	13,10 } 13,18 13,26 }	15,99 } 16,01 16,04 }
HBr + „	261,09	6,86	8,11	9,72	12,15
KBr + 20 H ₂ O	479,3	3,04	3,78	4,94	6,75
caCr + „ ¹⁾	460,3	1,663	2,23	3,19	4,47
HBr + „	441,3	1,312	1,870	2,70	3,92 } 3,94 3,97 }
KBr + 30 H ₂ O	659,5	1,068	1,521	2,24	3,31 } 3,34 3,37 }
caBr + „ ¹⁾	640,4	0,663	1,021	1,604 } 1,600 1,596 }	2,51
HBr + „	621,4	0,605	0,911 } 0,913 0,914 }	1,503 } 1,496 1,489 }	2,31

Eine Abhängigkeit des Lösungsvermögens der Halogensalze von deren Aktivitätskoeffizienten scheint nicht zu bestehen; jedenfalls dann nicht, wenn man diese für die mittlere der benutzten Konzentrationen ($\text{RCl} + 20\text{H}_2\text{O}$) nach dem Ausdruck $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$ aus der Äquivalentleitfähigkeit ermittelt, wie die nachstehenden Werte²⁾ zeigen; wobei die Chloride in der Reihenfolge ihres Lösungsvermögens aufgeführt sind:

Salz	Aktivitätskoeff.
KCl	0,69
NH ₄ Cl	0,70
NaCl	0,54
caCl	0,45
LiCl	0,49
HCl	0,60

¹⁾ caBr = $\frac{1}{2}\text{CaBr}_2$.

²⁾ Die für 18° geltenden Werte sind aus den Tabellen in KOHLRAUSCH-HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl. 1916, berechnet.

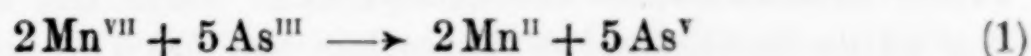
Bad-Nauheim, Hessisches Institut für Quellenforschung, den 6. April 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. April 1927.

Über die Reaktion zwischen Arsenit und Permanganat in schwefelsauren Lösungen.

VON TADEUSZ ORYNG.

Seit A. BUSSY¹⁾ ist die Reaktion zwischen Arsenit und Permanganat vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Doch sind die Versuchsergebnisse durchaus nicht eindeutig. Es wird wohl fast ausnahmslos²⁾ zugegeben, daß die Reaktion auch in Gegenwart starker Säuren selbst bei höherer Temperatur nicht glatt nach dem Schema



verläuft. Jedoch die Meinungen verschiedener Forscher gehen in bezug auf die Konzentrationsverhältnisse der nach Ablauf der Reaktion sich bildenden niederen Oxydationsstufen des Mangans sehr auseinander.³⁾

Wird eine etwa 0,005-molare Natriumarsenitlösung in Gegenwart von etwa 0,25-molarer H_2SO_4 -Lösung mit einer 0,02-molaren KMnO_4 -Lösung tropfenweise versetzt, so gestaltet sich der Reaktionsverlauf folgendermaßen: KMnO_4 entfärbt sich sogleich, dabei tritt in den ersten Augenblicken eine gelbbraune Trübung (Mn^{IV}) ein, die aber sofort verschwindet und bei weiterer Zugabe von KMnO_4 nicht mehr wiederkehrt; die Lösung fängt an grünlich (Mn^{III}) zu werden und bleibt grünlich bis zum Schluß der Titration, die an einem roten Stiche der Lösung zu erkennen ist. [Der Schluß der

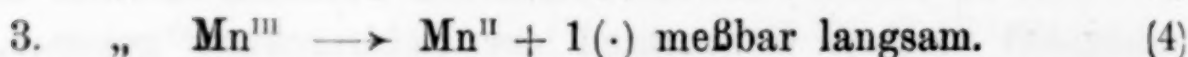
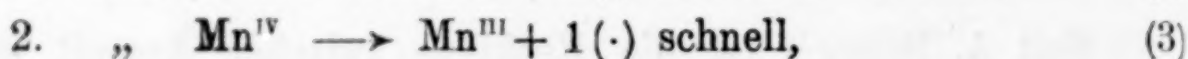
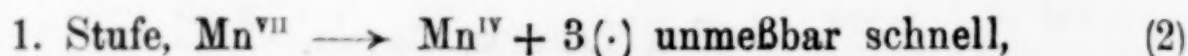
¹⁾ A. BUSSY, *Compt. rend.* **24** (1847), 661.

²⁾ B. BRAUNER behauptet (*Z. anal. Chem.* **55** (1916), 225, daß die Arsenite das Permanganat in H_2SO_4 -Lösung schon in der Kälte glatt zu Mn^{II} reduzieren; nach O. KÜHLING [*Ber.* **34** (1901), 404] geschieht das erst bei 70°, nach TRAVERS [*Bull. Soc. Chim. de France* **37** (1925), 456] dagegen auch bei 80–100° nicht vollständig. L. MOSER und F. PERJATEL [*Monatsh. f. Chem.* **33** (1912), 751] titrierten arsenige Säure in starker Salzsäure in der Kälte, J. M. KOLTHOFF [*Z. anal. Chem.* **64** (1924), 255] in der Kochhitze.

³⁾ Außer den schon erwähnten Autoren seien genannt von den älteren L. PÉAN DE ST. GILLES, *Ann. chim. et phys.* **55** (1889), 385, von den neueren W. T. HALL und E. CARLSON, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **45** (1923), 1615, K. SWOBODA, *Z. anal. Chem.* **64** (1924), 156.

Reaktion läßt sich auch spektroskopisch (fünf dunkle Absorptionsstreifen im Kress und Grün) feststellen.] Die Reaktionsgemische werden nach wenigen Stunden trüb, und es befindet sich regelmäßig am nächsten Tage am Boden des Gefäßes ein dunkelbrauner Niederschlag (vgl. u.)

Da die Menge des verbrauchten MnO_4K zeigt, daß die Reaktion am Mn^{III} nicht zum Stillstand kommt, so sind folgende drei Reaktionsstufen zu unterscheiden:



Der Umstand, daß die den Mn^{IV} -Verbindungen zugehörige braune Trübung nur am Anfange des Titrierens entsteht, beweist, daß die zweite Reaktionsstufe autokatalytischer Natur ist, und es folgt aus den unten beschriebenen Versuchen mit MnSO_4 , daß hier als Katalysator Mn^{III} wirksam ist.

Da die Teilreaktionen (2), (3) und (4) nebeneinander verlaufen, so besteht zwischen ihnen ein gewisser Wettbewerb, demzufolge die Flüssigkeit nach Schluß der Titration mit den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen von Mn^{II} , Mn^{III} und Mn^{IV} enthalten wird. Da aber jede einzelne Reaktion von demselben Faktor anders beeinflußt wird, so ist wohl nicht zu erwarten, daß das Verhältnis der verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans konstant¹⁾ bleibt.

Aus den obigen Betrachtungen folgt, daß unter den Faktoren, die das Endergebnis der Reaktion zwischen arseniger Säure und Permanganat merklich beeinflussen, die Dauer der Titration in den Vordergrund treten muß. Und in der Tat, wird die zur Oxydation von As^{III} nötige MnO_4K -Menge schnell zugegeben, so bleibt die Flüssigkeit länger trübe und ihre Farbe wird, anstatt grünlich, gelbgrün. Auch wird desto mehr Permanganat verbraucht, je kürzer die Titration dauert (Tabelle 1). Deswegen mußte bei den zu vergleichenden Reaktionen immer auf die Gleichheit der Titrationsdauer Achtung gegeben werden. Die Titrationsdauern, wenn nichts anderes angegeben ist, 2—3 Minuten. Der daraus entstandene Fehler betrug nicht $\frac{1}{2}\%$.

¹⁾ Wenn HALL u. CARLSON (l. c.) ein solches konstantes Verhältnis, das Mn^{2+} entspricht, fanden, so ist das natürlich nur ein Zufall, der seinen Grund in den konstant gehaltenen Reaktionsbedingungen hat.

Tabelle 1.
 Natriumarsenit 0,005-molar, H₂SO₄ 0,22-mol.; V = 100 cm³.

Titrationdauer	15''	2'20''	6'	24 Stdn. ¹⁾
Menge des verbrauchten MnO ₄ K 0,02-mol. in cm ³ .	12,47	12,23	11,90	10,02

Das Titrationsergebnis ist ferner von der H₂SO₄-Konzentration abhängig.

Tabelle 2.

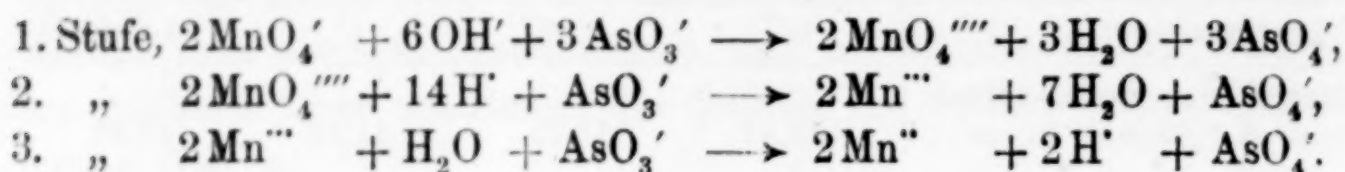
H ₂ SO ₄ molar . .	0,11	0,16	0,22	0,33	0,44	0,66	0,88	2,15	4,30	8,60
Titrationdauer .	2'19''	2'27''	2'28''	2'23''	2'23''	2'30''	2'30''	2'45''	4'45''	5'45''
verbr. MnO ₄ K cm ³	12,43	12,34	12,11	11,94	11,90	11,75	11,69	12,10	12,12	12,41

Aus der Zusammenstellung (Tabelle 2) ersieht man, daß die verbrauchte MnO₄K-Menge mit der Zunahme der Konzentration von H₂SO₄ zunächst abnimmt, dann aber, von der 2-molaren Konzentration ab, zunimmt. Gleichzeitig wird die Reaktionsflüssigkeit bei größeren H₂SO₄-Konzentrationen (von 2-mol. ab) schon nach Zugabe von wenigen Tropfen KMnO₄ kress und bei noch größeren Konzentrationen (8-molar) tief rot. Die kresse und rote Farbe störte ein wenig die Beobachtung des Titrationsschlusses, dessen Feststellung deswegen spektroskopisch geschah. Das nahm aber mehr Zeit in Anspruch.

Die Untersuchung der H₂SO₄-Wirkung war deswegen wichtig, weil dadurch eine tiefere Einsicht in den Reaktionsverlauf gewonnen wurde. Wird der amphotere Charakter der Mn^{III}- und Mn^{IV}-Verbindungen berücksichtigt, so ist die Wirkung der Säure als eine Hemmung der Hydrolyse und als eine Begünstigung der Entstehung von Mn^{III}- und Mn^{II}-Ionen zu betrachten. Da, wie bekannt, der Säurecharakter des Mangans bei seinen höheren Oxydationstufen immer ausgeprägter wird, so wird durch die Säure vorerst die Bildung von Mn^{III} befördert. Zur Bildung von Mn^{II} werden dagegen viel größere Säurekonzentrationen erforderlich. Indem wir ferner annehmen, daß an der dritten Reaktionsstufe sich Mn^{III}-Ionen und an der zweiten sich Mn^{IV}O₄^{'''}, eventuell Mn^{IV}O₃^{''}-Ionen beteiligen, so wird die Einwirkung von H₂SO₄ klar: die Säure beschleunigt die dritte Stufe und hemmt den Verlauf der zweiten. Da die erste

1) Bei den Versuchen, die 24 Stunden dauerten, wurde zum Arsenit etwas weniger KMnO₄, als dem Reaktionsverlauf (1) entspricht, zugegeben und die Titration wurde am nächsten Tage beendet.

Stufe auch in alkalischen Lösungen verläuft, so lassen sich für die drei Reaktionsstufen folgende Reaktionsgleichungen aufstellen:



Bruttogleichung:



Zur besseren Rechtfertigung obiger Reaktionsgleichungen mußte noch der Beweis geführt werden, daß die kresse und rote Farbe den Mn'' -Ionen zugeschrieben werden kann, zumal da in der Literatur Äußerungen zu finden sind, nach welchen diese Farben den dreiwertigen Ionen zugeschrieben werden.¹⁾

Um den wahren Sachverhalt festzustellen, schüttelte ich MnO_2 (KAHLBAUM, gefällt) mit konz. H_2SO_4 . Es löste sich MnO_2 mit veiler Farbe, wenn reine Säure benutzt wurde, und mit einer roten, wenn die Säure mit Wasser im Verhältnis 1:1 verdünnt war. Werden die roten Lösungen weiter verdünnt, so geht ihre Farbe allmählich ins Kresse und schließlich ins Gelbe über. Aus den gelben Lösungen setzt sich nach einiger Zeit der Niederschlag ab. Die Farbewandlungen der ursprünglich roten Lösung sind den bei der Titrierung in Gegenwart von starker H_2SO_4 zutage tretenden Farbenerscheinungen durchaus ähnlich. Es wurde noch quantitativ festgestellt, daß die roten Lösungen tatsächlich Mn^{IV} , nicht aber Mn^{III} enthalten.

Eine bestimmte Menge der roten Lösung wurde in Gegenwart von KJ und NaCl mit 5 cm³ 0,1-molarer Arsenitlösung versetzt und der Überschuß von Arsenit mit 0,02-mol. KMnO_4 nach R. LANG²⁾ zurücktitriert. 5 cm³ Arsenitlösung entspricht 10 cm³ der KMnO_4 -Lösung. Zur Rücktitration wurde aber weniger KMnO_4 verbraucht, und zwar 8,75 cm³. Danach entsprach das Oxydationsvermögen den höheren Oxydationsstufen des Mangans, die sich in der roten Lösung befanden, 1,25 cm³ der KMnO_4 -Lösung. Die gesamte Menge der durch Reduktion (und eventuell der von vornherein in der Lösung enthaltenen) entstandenen Mn'' -Ionen wurde nach der bekannten Methode mit KMnO_4 titrimetrisch bestimmt. Die darauf verbrauchte

¹⁾ W. OSTWALD, Grundlinien der anorg. Chemie, 1900, S. 598. — Pat. Nr. 163813 vom 14. 7. 1903 der Bad. Anilin- u. Sodafabrik, zitiert nach Zbl. 1905, II, 1398.

²⁾ RUDOLF LANG, Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 197.

KMnO₄-Menge betrug 8,80 cm³; davon entfallen $\frac{2}{3} \cdot 8,75 = 5,83$ cm³ auf die Oxydation der bei der Titration von Arsenit aus MnO₄K entstandenen Mn^{II}-Verbindungen und der Rest 2,97 cm³, auf alle übrigen Mn^{II}. Befänden sich in der untersuchten roten Lösung allein Mn^{IV}-Verbindungen, so müßte man zur Oxydation des aus ihnen entstandenen Mn^{II} $\frac{2}{3} \cdot \frac{5}{2} \cdot 1,25 = 2,08$ cm³ KMnO₄ verwenden, und im Falle von Mn^{III}-Verbindungen würde die Menge des verbrauchten KMnO₄ $\frac{2}{3} \cdot 5 \cdot 1,25 = 4,16$ betragen. Es wurde also mehr als für Mn^{IV} berechnet ist und weniger als für Mn^{III} berechnetes KMnO₄ verbraucht. Der Mehrverbrauch von MnO₄K, gegenüber der für Mn^{IV} geforderten Zahl Kubikzentimeter, wurde durch die festgestellten Mn^{II}-Verunreinigungen des KAHLBAUM'schen MnO₂ verursacht. Obwohl die entsprechenden quantitativen Untersuchungen noch im Gange sind, so läßt sich doch daraus mit voller Sicherheit schon folgern, daß die Mn^{II}-Ionen rot und die Mn^{III}-Ionen grün sind.

Die Arsenitkonzentration wirkt nach dem Massenwirkungsgesetz. Ihre Wirkung begrenzt sich praktisch lediglich auf die dritte langsame Reaktionsstufe; sie kommt nicht klar zum Vorschein, da sie durch die Säurewirkung verdeckt wird (Tabelle 3).

Tabelle 3.
 H₂SO₄ 0,22-molar; V = 100 cm³.

Arsenit molar	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,010
MnO ₄ K in cm ³ berechn. a. 5 cm ³ Arsenit 0,1-mol.	12,61	12,51	12,37	12,09	12,15	12,29

Wird das Verhältnis der Säure zum Arsenit konstant gehalten, so ist das Ergebnis der Titration in weiten Grenzen von der Konzentration unabhängig. Darüber berichten die Tabellen 4 und 5.

Tabelle 4.
 5 cm³ Arsenit 0,1-molar und 5 cm³ H₂SO₄ 4,5-molar.

Volumen in cm ³	25	50	100	200	300
MnO ₄ K verbraucht in cm ³	12,02	11,97	12,06	12,11	12,13
Titrationsdauer	5'	4'19"	4'20"	4'35"	4'35"

Tabelle 5.
 5 cm³ Arsenit 0,1-molar und 10 cm³ H₂SO₄ 4,5-molar.

Volumen	25	50	100	200	300
MnO ₄ K verbr. in cm ³ .	11,80	11,84	11,84	11,94	11,92
Titrationsdauer	4'10"	4'15"	3'50"	3'55"	4'

Die Temperaturänderungen von 5—28° haben auf das Reaktionsergebnis keinen merklichen Einfluß. In der Nähe der Siedetemperatur ist der Einfluß sehr ausgeprägt. Indem z. B. 5 cm³ Natriumarsenit bei Zimmertemperatur etwa 12,40 cm³ KMnO₄ verbrauchen, genügten bei 92—96° zur völligen Oxydation des Arsenits in drei nacheinander ausgeführten Titrationsen: 9,98 cm³, 9,94 cm³ und 10,02 cm³ MnO₄K, was einer vollständig im Sinne $\text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ abgelaufenen Reaktion entspricht. Will man eine solche vollständige Reduktion von MnO₄K erzielen, so muß man beim Titrieren darauf achten (besonders in der Nähe des Titrationschlusses), daß die Reaktionsflüssigkeit sich völlig entfärbt, bevor weitere Tropfen MnO₄K zugesetzt werden. Damit ist die Behauptung TRAVERS¹⁾, daß Permanganat bei 80—100° nur in Gegenwart von überschüssigen Reduktionsmitteln vollständig reduziert wird, nur in bezug auf den letzten Tropfen des zugesetzten MnO₄K richtig. Ein daraus entstandener Fehler ist aber praktisch bedeutungslos. Es ist dagegen ganz unerklärlich, wie BRAUNER²⁾ zu der Behauptung gelangen konnte, daß er eine völlige Reduktion des Mn^{VII} bei Zimmertemperatur erzielte, zumal er selbst über die gelbe Farbe (Mn^{IV} !) seiner Reaktionsgemische berichtet.

Um mich von obigen, die Titration störenden Einflüssen frei zu machen, suchte ich durch Zuhilfenahme geeigneter Stoffe die dritte Reaktionsstufe genügend zu beschleunigen oder, umgekehrt, zum Stillstand zu bringen. Ich setzte den Arsenitlösungen auf einmal soviel MnO₄K zu, als es einer glatten Reaktion im Sinne $\text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ entspricht, und sah nach gewisser Zeit, wieviel Permanganat noch hinzuzugeben war, damit der für das Ende der Reaktion charakteristische rote Stich auftrat. Auf diese Weise konnte ich die Reaktionsgeschwindigkeit der Stufe $\text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ verfolgen. Es hat sich gezeigt, daß hier Kupfer-, Nickel-, Chrom-, Eisen-, Thorium-, Sulfat- und Chlorionen wirkungslos sind, Mangansulfat in größeren Mengen, Bromide und Jodide³⁾ in kleinen wirken be-

¹⁾ TRAVERS, *Bull. soc. chim.* 37 (1925), 456.

²⁾ BRAUNER l. c.

³⁾ Es war mir schon im Laufe dieser Untersuchungen die schon zitierte Abhandlung R. LANG's bekannt geworden. LANG hat in ähnlicher Weise die bisher immer noch unsichere maßanalytische Bestimmung von arseniger Säure mit Permanganat auf feste Grundlage gestellt. Er titriert u. a. in Gegenwart von kleinen Mengen JK und großen von NaCl. Ich habe die LANG'sche Methode wiederholt mit Erfolg benutzt. Sind aber in der Lösung Phosphate zugegen, so wird diese Methode unsicher.

schleunigend, Phosphate dagegen hemmend. Besonders ausgeprägt ist die Wirkung von Jodid. Braucht die Reaktion $\text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ zu ihrem vollständigen Ablauf mehrere Stunden, so ist sie in Gegenwart von 0,0001-molarem JK schon nach wenigen Minuten praktisch abgelaufen.

Die Versuchsergebnisse mit MnSO_4 sind in Tabelle 6, diejenigen mit Na_2HPO_4 (neutralisiert für Lackmus) in Tabelle 7 enthalten.

Tabelle 6.

Arsenit 0,005-molar, H_2SO_4 0,22-molar, $V = 100\text{ cm}^3$ mit $10\text{ cm}^3\text{ MnO}_4\text{K}$ 0,02-molar versetzt.

MnSO_4 in g	0	0,10	0,25	0,50
MnO_4K in cm^3 nach 2 Stdn. verbraucht	0,78	0,47	0,37	0,34
MnO_4K in cm^3 im ganzen verbraucht	10,78	10,47	10,37	10,34
Farbe der Lösung vor der Zugabe des restlichen KMnO_4 .	grünlich	gelb	hellgelb	hellgelb

Tabelle 7.

Arsenit 0,005-molar, H_2SO_4 0,22-molar, $V = 100\text{ cm}^3$ mit $10\text{ cm}^3\text{ MnO}_4\text{K}$ 0,02-molar versetzt.

Na_2HPO_4 in g	0	0,5	1,0
MnO_4K in cm^3 nach 2 Stdn. 25 Min. verbraucht	0,58	0,91	1,62
MnO_4K in cm^3 insgesamt verbraucht	10,58	10,91	11,62
Farbe der Lösung vor der Zugabe des restlichen MnO_4K	grünlich	hellbraun	rotbraun

Obwohl MnSO_4 die letzte Reaktionsstufe merklich beschleunigt, wird trotzdem für die Titration in Gegenwart von MnSO_4 desto mehr MnO_4K verbraucht, je mehr MnSO_4 zugegen ist. Darüber gibt Tabelle 8 Auskunft.

Tabelle 8.

Arsenit 0,005-molar, H_2SO_4 0,22-molar, $V = 100\text{ cm}^3$.

MnSO_4 in g	0	0,025	0,05	0,10	0,15	0,25	0,50	0,75	1,0	1,5	2,0
MnO_4K in cm^3 verbr.	11,95	12,26	12,31	12,63	12,92	13,05	13,18	13,30	13,82	14,02	14,48
Titrationdauer	5'	5'30"	5'30"	5'40"	5'30"	6'	7'	—	—	—	—

Mit der Zunahme der Konzentration von MnSO_4 verwandelt sich die Farbe der Lösung vom Hellgelb ins Braune. Sie trübt sich auch desto schneller, je mehr MnSO_4 zugegen ist. Bei hohen Konzentrationen ist deswegen auch das Titrationsende spektroskopisch schwer festzustellen. Darum dauerten die Bestimmungen länger. Die gelbe und braune Farbe weist auf Mn^{IV} hin. So hemmt also das MnSO_4 die zweite Reaktionsstufe $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$, wahrscheinlich infolge Bildung von wenig dissoziierten Manganomanganiten. Die Reaktion kommt aber bei Mn^{IV} nicht zum Stillstand, weil in diesem Falle die verbrauchte Menge MnO_4K $16,7 \text{ cm}^3$ ausmachen müßte, sie ist aber sogar in Gegenwart von 2 g MnSO_4 bedeutend kleiner ($14,48 \text{ cm}^3$). Die MnSO_4 -Versuche zeigen, daß der eingangs erwähnte autokatalytische Verlauf der Reaktion zwischen Mn^{IV} und arseniger Säure nicht dem Mn^{II} , sondern vielmehr dem Mn^{III} zugeschrieben werden muß.

Tabelle 7 zeigt, daß Phosphate die Oxydation der Arsenite durch Mn^{III} merklich hemmen. Man kann daher annehmen, daß während der wenigen Minuten, die zu einer Titration erforderlich sind, die dritte Reaktionsstufe in dem Endergebnis der Reaktion zwischen MnO_4K und Arseniten in Gegenwart von Phosphaten praktisch keine Rolle spielt. Die damit verknüpfte Erwartung, daß die Reaktion am Mn^{III} zum Stillstand komme, hat sich nicht bestätigt. Für die in Gegenwart von Natriumphosphat ausgeführten Titrationsen wurde immer mehr MnO_4K verbraucht, als es dem Reaktionsverlaufe $\text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow \text{M}^{\text{III}}$ entspricht. Die in Tabelle 9 zusammengestellten Titrationsergebnisse bezeugen, daß die für eine vollständige Oxydation von As^{III} verbrauchte KMnO_4 -Menge $12,55 \text{ cm}^3$, $12,98 \text{ cm}^3$ und $13,38 \text{ cm}^3$ ausmacht, während für den Fall einer glatten Reaktion im Sinne $\text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}} + 4(\cdot)$ nur $12,50 \text{ cm}^3$ erforderlich sind.

Tabelle 9.

Arsenit 0,005-molar, H_2SO_4 0,22-molar, $V = 100 \text{ cm}^3$.

Na_2HPO_4 in g . . .	0	0,25	0,50	1,0
MnO_4K verbr. in cm^3	12,10	12,55	12,98	13,38
am nächsten Tage nach dem Titrieren	Niederschlag, Flüss. farblos	Niederschlag, Flüss. farblos	wenig Nieder- schlag, Flüss. hellbraun	Spuren Nie- derschl., Flüs- sigk. rotbraun

Die Wirkung von Phosphaten läßt sich durch ihre Eigenschaft erklären, in komplexe Verbindungen einzugehen. HAHN und WEILER¹⁾

¹⁾ F. L. HAHN u. G. WEILER, *Z. anal. Chem.* **69** (1926), 417.

stellten die Existenz von Fe^{III} -Phosphatkomplexen fest. Ähnliche komplexe Verbindungen bilden Phosphate mit Mn^{III} . Wird zu der grünlichen durch die nicht bis zum Schluß geführte Titration erhaltenen Lösung genügend Natriumphosphat (1 g) zugesetzt, so nimmt die Lösung sofort eine braune Farbe an, und die Bildung von Niederschlag bleibt in ihr ganz aus. Dasselbe Bild zeigen unter denselben Bedingungen die durchtitrierten Reaktionsgemische.

Noch ausgeprägter tritt die Wirkung der Mn^{III} -Phosphatkomplexe hervor bei der maßanalytischen Bestimmung von Mn^{II} -Ionen mittels MnO_4K in Gegenwart von Phosphorsäure. Die Bestimmung, die ohne Phosphorsäure bei einer Temperatur von 80° einen raschen und glatten Verlauf hat, wird in Gegenwart von Phosphat schwierig und zeitraubend, indem in diesem Falle die Flüssigkeit immer wieder aufgekocht werden muß, da sonst die rote Farbe des Permanganats bestehen bleibt, obwohl bei weitem nicht alles Mn^{II} zu Mn^{IV} oxydiert wird. Hier wie dort fangen die Phosphate die Mn^{III} -Ionen zu Phosphatkomplexen ab.

Phosphorsäure bildet auch Komplexe mit Mn^{IV} , weswegen sie auch die Reaktion $\text{Mn}^{\text{IV}} \longrightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ hemmt und das gleichzeitige Auftreten von Mn^{III} und Mn^{IV} veranlaßt. Sie hemmt aber die Bildung von unlöslichen Manganiten in den Mn^{IV} enthaltenden Lösungen (durch Auflösen von MnO_2 in HCl) in nicht so starkem Maße, wie es für Mn^{III} -Lösungen der Fall ist. Denn, wie gesagt, bleibt in den Mn^{III} -Lösungen in Gegenwart von genügender Menge Phosphats die Bildung von Niederschlag vollkommen aus. Der entstandene Niederschlag läßt sich aber durch nachträglichen Zusatz von Phosphat nicht zur Lösung bringen, was auf Mn^{IV} -Gehalt schließen läßt.

Daß der Niederschlag, der sich regelmäßig im Reaktionsgemisch nach gewisser Zeit bildet, tatsächlich Mn^{IV} ¹⁾ und nicht, wie BRAUNER²⁾ es behauptet, $\text{Mn}(\text{OH})_3$ enthält, habe ich auf direktem Wege nachgewiesen, und zwar durch die Bestimmung von Mn^{II} in dem gesamten Reaktionsgemisch, in der abpipettierten und schließlich in

¹⁾ Der Niederschlag, in konz. HCl gelöst und mit Äther, der sich in der Säure reichlich löst, ausgeschüttelt, gibt eine grüne Lösung. Die obenaufschwimmende Ätherschicht bleibt aber farblos, entgegen der Behauptung TREADWELL's (Anal. Chem. I, IV. Ausg., S. 117), wonach sie sich grün färben soll. Da MnO_2 -Lösung sich ähnlich verhält, so muß die erwähnte Behauptung TREADWELL's irrtümlich sein.

²⁾ BRAUNER, l. c.

der abfiltrierten Lösung. Ferner wurde der Niederschlag selbst nach der Methode, die oben zur Analyse der roten MnO_2 -Lösungen verwendet wurde, untersucht. Das Ergebnis war, daß der Niederschlag manganige bzw. metamanganige Säure ist, die immer gewisse Mengen Mn^{II} festhält. Die adsorbierten Mn^{II} -Verbindungen stehen zu der manganigen Säure im wechselnden Verhältnis, welches von den Reaktionsbedingungen abhängt, sie lassen sich aber immer auswaschen.

Das Ergebnis obiger Analysen kann an den eingangs gemachten Voraussetzungen nichts ändern, weil wichtige Gründe dafür sprechen, daß die Reaktionen zwischen arseniger Säure und Permanganat, wenn nicht reichliche Mengen Mn^{II} , Phosphorsäure und Schwefelsäure zugegen sind, immer nur zu Mn^{III} und zu Mn^{II} führen. Diese Gründe beruhen auf folgenden Tatsachen:

1. Es wurde niemals bei der Titration (ohne Na_2HPO_4 oder MnSO_4) mehr MnO_4K verbraucht, als es der Reaktion $\text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}} + 4(\cdot)$ entspricht (Tabellen 4 und 5).

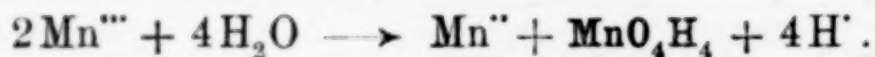
2. Die von Mn^{IV} herrührende Trübung entsteht nur am Anfange der Titration, verschwindet sofort und tritt nicht wieder auf.

3. Die Wirkung der H_2SO_4 auf den Reaktionsverlauf (Tabelle 2), im Zusammenhange mit dem Nachweis, daß die rote event. kresse Farbe von Mn^{II} -Ionen herrührt.

4. Die Wirkung des MnSO_4 , welches zwar die Reaktion in grünlichen (Mn^{III})-Lösungen beschleunigt (Tabelle 6), erhöht jedoch die Menge des zur Titration nötigen MnO_4K (Tabelle 8).

5. Die Wirkung von Phosphorsäure auf das Titrationsergebnis (Tabelle 9); das Ausbleiben von Niederschlägen nach der Titration und die durch Phosphate bewirkten Störungen bei den maßanalytischen Bestimmungen von Mn^{II} -Verbindungen.

Zur Erklärung der nachträglichen Bildung von unlöslicher manganiger Säure ist anzunehmen, daß dreiwertige Manganionen nach folgendem Schema weiter reagieren:



SKRABAL¹⁾ nimmt einen ähnlichen Verlauf für das System MnO_4K und Oxalsäure, HOLLUTA²⁾ für MnO_4K und Ameisensäure an. Nach diesen Autoren verläuft diese Reaktion unmeßbar schnell.

¹⁾ SKRABAL, *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 160.

²⁾ J. HOLLUTA, *Z. physik. Chem.* **101** (1922), 34.

In unserem Falle ist ihr Verlauf langsam, weil sonst ein nachträglicher Zusatz von Natriumphosphat zu der grünlichen Mn^{III} -haltigen Lösung die Entstehung des Niederschlags nicht verhindern könnte.

Die in den Tabellen 6 und 8 zusammengestellten Erfahrungen (insbesondere die Farben der Lösungen in Tabelle 6) scheinen darauf hinzuweisen, daß die beschleunigende Wirkung von MnSO_4 auf die Reaktion $\text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}} + 1(\cdot)$ eben auf der Beschleunigung der Reaktion $2\text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}} + \text{Mn}^{\text{IV}}$ beruht, welcher sofort eine andere, viel raschere Reaktion $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}} + 1(\cdot)$ folgt.

Warschau, *Chemisches Laboratorium des Josef Poniatowski-Staatsgymnasiums.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1927.

Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse. IX.

Einige neue Methoden zur Bestimmung von Vanadium und Wolfram.

Von KIN'ICHI SOMEYA.

I. Jodometrische Bestimmung von Vanadium.

BROWNING¹⁾ und BROWNING und GOODMAN²⁾ arbeiteten eine Methode zur Vanadiumbestimmung aus, in welcher die Vanadinsäure nach Reduzieren mit Salzsäure und gewissen organischen Säuren wie Wein-, Oxal- oder Citronensäure, mit darauffolgendem Neutralisieren der Säure mit Natriumcarbonat, Hinzufügen eines Überschusses davon, mit überschüssiger Jodlösung und Natriumarsenit bestimmt wird. Andererseits gelang es STOPPEL, SIDENER und BRINTON³⁾, Vanadium zu bestimmen durch geeignetes Regulieren des Säuregrades und der Salzkonzentration, und die Reduktion der Vanadinsäure in den Vanadylzustand mit überschüssigem Kaliumjodid und Titrierung des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat. Eine Modifikation des BROWNING und GOODMAN'schen Verfahrens wurde hier ausgearbeitet, indem man zur Reduktion der Vanadinsäure im Gegensatz zu den obengenannten Forschern Zinkamalgam benutzte und sie in den zweiwertigen Vanadozustand überführte.

Wie in der dritten Mitteilung⁴⁾ erwähnt, geht die Zinkamalgamreduktion der Vanadinsäure in den Vanadozustand in verdünnter salz- oder schwefelsaurer Lösung äußerst leicht und glatt vor sich.⁵⁾ Nachdem man zu dem resultierenden Vanadosalze eine decinormale Jodlösung hinzugefügt hatte, wurde das Gemisch gut geschüttelt und in einen konischen Becher eingewaschen. Nach Neu-

¹⁾ *Z. anorg. Chem.* 7 (1894), 158; vgl. auch Gooch, *Methods in Chemical Analysis*, S. 341 (1912), John Wiley & Sons.

²⁾ *Amer. Journ. Sci.* [4] 11, 355.

³⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 46 (1924), 2448.

⁴⁾ SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 148 (1925), 58.

⁵⁾ Für Apparatur und Methoden sei der Leser auf die erste Mitteilung *Z. anorg. u. allg. Chem.* 138 (1924), 302 verwiesen.

tralisierung mit Natriumbicarbonat und Hinzufügung einer überschüssigen Menge davon wurde das Gemisch 15 Minuten in zerstreutem Licht unter oftmaligem Schütteln stehen gelassen. Das zurückgebliebene Jod wurde mit überschüssigem Natriumarsenit aufgenommen, dessen Rest wieder mit Jodlösung und Stärke als Indicator titriert wurde. Das Resultat ist befriedigend, insofern man solch große Quantitäten Mineralsäure vermeidet, daß die konsequente Wasserstoffentwicklung den glatten Verlauf der Reduktion verhindert und die Oxydation¹⁾ von Jodkalium beträchtlich wird. Man kann bequem die Säurekonzentration auf 4 — 0,5 n. halten (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Jodometrische Bestimmung von Vanadium.

Nr	Angew. V_2O_5 g	Gef. V_2O_5 g	Fehler in V_2O_5 g
1.	0,1174	0,1172	0,0002
2.	0,1174	0,1171	0,0003
3.	0,1174	0,1176	0,0002
4.	0,0587	0,0587	0,0000
5.	0,0587	0,0584	0,0003
6.	0,0587	0,0589	0,0002
7.	0,0587	0,0587	0,0000

II. Titration von dreiwertigem Wolframchlorid mit Cuprisulfat.

In der zweiten Mitteilung²⁾ berichtete Verfasser über eine Methode zur oxydimetrischen Bestimmung von Wolfram, in welcher man das sechswertige Wolframylchlorid mit Blei- oder Wismut-amalgam in starker Salzsäure reduziert und nach Hinzufügen von Manganosulfat das reduzierte dreiwertige Wolfram mit Kaliumpermanganat titriert, um es wieder ins sechswertige zu oxydieren. Es wurde nun beobachtet, daß auch Cuprisulfat dieselbe oxydierende Wirkung wie Permanganat besitzt, und man kann diese Tatsache für die Bestimmung von Wolfram benutzen, da der Endpunkt durch die schwache Gelbfärbung sehr klar gekennzeichnet wird genau wie im Falle der Titration der salzsauren Lösung von Stannochlorid mit einem Ferrisalz. Man benutzte hier als Titerflüssigkeit $\frac{1}{10}$ Mol Cuprisulfat, dessen Gehalt wie in der achten Mitteilung³⁾ bestimmt worden war. Die folgende Tabelle zeigt das Resultat, welches genau ist. Der Wolframgehalt der titrierten Lösung wurde durch die Bleiamalgam-Permanganatmethode be-

¹⁾ K. BÖTTGER u. W. BÖTTGER, *Zeitschr. analyt. Chem.* 60 (1927), 210.

²⁾ SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 145 (1925), 168.

³⁾ SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 160 (1927), 404.

stimmt. Im vorliegenden Falle war die Oxydation mit der durch Wismutamalgam in den fünfwertigen Zustand reduzierten Wolfram-lösung durch Cuprisulfat unvollkommen, so daß man zur Wolfram-reduktion nur Bleiamalgam benutzen konnte (Tabelle 2).

Tabelle 2.
Titration des W^{III} mit Cuprisulfat.

Nr.	Angew. WO_3 g	Gef. WO_3 g	Fehler in WO_3 g
1.	0,2317	0,2316	0,0001
2.	0,2317	0,2316	0,0001
3.	0,2317	0,2317	0,0000
4.	0,2317	0,2317	0,0000
5.	0,2317	0,2312	0,0005

III. Reduktion der Vanadinsäure mit Bleiamalgam und ihre Bichromattitration.

PICCINI und MARINO¹⁾ machten die Beobachtung, daß man zweiwertiges Vanadosalz mit Cuprisulfat quantitativ in das dreiwertige Vanadisalz überführen kann und daß diese Tatsache sich zur quantitativen Ermittlung des Vanadiums benutzen läßt. Die Tatsache, daß Silbersulfat Vanadosalz quantitativ in das vierwertige Vanadylsalz überführt, wurde von GOOCH und GILBERT²⁾ und später NAKAZONO³⁾ bei der maßanalytischen Bestimmung des Vanadium verwertet. Vom Verfasser wurde nun gefunden, daß in konzentrierter salzsaurer Lösung die Oxydation mit überschüssigem Cuprisulfat es weiter in den vierwertigen Vanadylzustand bringen kann.

Die hier benutzte Vanadiumlösung wurde durch Auflösen von reinstem Ammoniumvanadat in genügendem Natriumcarbonat hergestellt, und ihr Gehalt an Vanadium wurde durch die Zinkamalgam-Permanganatmethode bestimmt. Wenn man die stark salzsaure Lösung der Vanadinsäure mit Bleiamalgam in Kohlendioxydatmosphäre schüttelt, so bemerkt man, daß sie schnell reduziert wird und schließlich purpurviolette Farbe annimmt, die charakteristisch ist für zweiwertige Vanadinsalze. Die quantitative Ermittlung des Reduktionsgrades bot dem Verfasser wegen der anwesenden starken Salzsäure anfänglich große Schwierigkeiten, welche er schließlich

¹⁾ *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 69.

²⁾ *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 420.

³⁾ *Journ. Jap. Chem. Soc.* **42** (1924), 761; *Sc. Rep. Tohoku Imperial University* **14** (1925), 109.

durch Oxydation mit überschüssigem Cuprisulfat und darauffolgende Bichromattitration überwinden konnte. Setzt man der, wie oben dargestellten, stark salzsauren Vanadosalzlösung einen Überschuß von Kupfersulfat zu, so wird oft eine kleine Quantität von äußerst feinem metallischen Kupfer momentan ausgeschieden, was aber bald auf anwesende Salzsäure und Cuprisulfat reagiert und in

Tabelle 3.

Einfluß der Säurekonzentration. (NH_4VO_3 -Lösung angew. 20,00 cm³. Titerstellung nach der Zinkamalgam-Permanganatmethode. Verbraucht wurden je 20,00 cm³ der NH_4VO_3 -Lösung, 25,425 cm³ im Mittel.)

Nr.	Konzentration der angew. HCl	n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ verbr. cm ³ (Theorie 16,95 cm ³)
1.	8,645	16,85
2.	8,645	16,85
3.	9,327	16,90
4.	10,03	16,96
5.	12,15	16,96
6.	12,45	16,92
7.	12,45	16,96

Tabelle 4.

Einfluß der Kupfermenge. (NH_4VO_3 -Lösung angew. 20,00 cm³. In der Reduktion wurden 30 cm³ konzentrierte Salzsäure zugesetzt.)

Nr.	H ₂ O-Zusatz cm ³	Cu ₄ -Zusatz cm ³	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ver- braucht cm ³	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Theorie cm ³
1.	40	$\frac{1}{10}$ Mol 10	17,26	16,95
	40	" 10	17,28	
	40	" 10	17,26	
2.	30	" 20	17,28	16,95
	30	" 20	17,27	
3.	47	1 Mol 3	17,29	16,95
	47	" 3	17,29	
4.	60	" 4	17,02	17,02
	60	" 4	17,03	
5.	45	" 5	17,09	17,02
	45	" 5	17,04	
	45	" 5	17,06	
	45	" 5	17,02	
6.	45	" 5	16,95	16,95
	45	" 5	16,97	
7.	60	" 6	17,03	17,02
	60	" 6	17,04	
8.	60	" 8	17,04	17,02
	60	" 8	17,02	
	60	" 8	17,03	
9.	60	" 10	17,01	17,03
	60	" 10	17,03	
	60	" 10	17,03	

Cuprochlorid verwandelt wird. Das resultierende Gemisch wurde mit Kaliumbichromat und Diphenylamin¹⁾ als Indicator titriert. Tab. 3 zeigt den Einfluß der Säurekonzentration.

Der theoretische Verbrauch an Bichromat wurde unter der Annahme berechnet, daß das Vanadosalz durch Cuprisulfat vollständig in den vierwertigen Zustand oxydiert wird. Aus dieser Tabelle sieht man, daß die Salzsäurekonzentration zur vollständigen Reduktion oberhalb etwa 9,5 n. liegen muß. Im allgemeinen benutzt man bequem die gewöhnliche konzentrierte Säure (spez. Gew. 1,195).

Tabelle 5.

Einfluß der Wassermenge. (Angew. NH_4VO_3 -Lösung 10,00 cm^3 ; 1 n. CuSO_4 5 cm^3 ; konzentrierte HCl 20 cm^3 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Theorie 3,51 cm^3 .)

Nr.	H_2O zugesetzt cm^3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ verbr. cm^3	Bemerkung
1.	50	8,50 }	Stimmt mit dem theoretischen Titer gut überein
	50	8,49 }	
2.	40	8,52 }	"
	40	8,50 }	
3.	30	8,50 }	"
	30	8,54 }	
	30	8,53 }	
4.	20	8,64 }	Nicht wie oben
	20	8,60 }	
		8,62 }	
5.	10	8,75 }	"
	10	8,78 }	
	10	8,76 }	
6.	5	8,79 }	"
	5	8,80 }	
7.	0	8,80 }	"
	0	8,83 }	
	0	8,82 }	

Tabelle 4 zeigt den Einfluß der Kupfermenge. Zur vollkommenen Oxydation in den Vanadylzustand sind mehr als 4 cm^3 1 Mol Kupfersulfat nötig. Die in Nr. 4—9 genannten Versuchsbedingungen sind die besten. Da völlige Reduktion in den zweiwertigen Vanadozustand nur unter Anwendung von konzentrierter Salzsäure stattfindet, muß man nach Reduktion und Oxydation mit Kupfersalzzusatz eine geeignete Menge Wasser dem Gemisch zufügen. Tabelle 5 zeigt den Einfluß der Wassermenge. Man sieht, daß die Konzentration der Salzsäure unter einer gewissen Konzen-

¹⁾ J. KNOP, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46** (1924), 265; N. FURMAN, *Journ. Ind. Eng. Chem.* **17** (1925), 314; SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 368; 383 und 386. ins; **60** (1927), 360; 408.

tration sein muß. Der Mehrverbrauch an Kaliumbichromat mit steigendem Wachstum der Säurekonzentration in dieser Tabelle ist aus der säurebildenden Natur der Oxydation mit Kupfersalz leicht verständlich. Wenn man Bleiamalgam mit Zinkamalgam vertauscht, erhält man ein gleiches Resultat. Die Tabellen 6 und 7 zeigen den Einfluß der Wasser- und Säurekonzentration.

Tabelle 6.

Einfluß der Wassermenge. (NH_4VO_3 -Lösung angew. 20,00 cm^3 . Reduziert mit Zusatz von 1 cm^3 konzentrierter Salzsäure, 5 cm^3 1 Mol CuSO_4 und 2 cm^3 konzentrierte Salzsäure wurden dann zugesetzt.)

Nr.	H_2O -Zusatz cm^3	n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ verbr. cm^3	n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Theorie cm^3
1.	0	17,26	17,02
	0	17,13	16,85
2.	5	17,16	17,02
	5	17,12	16,86
3.	10	17,18	17,02
	10	17,16	16,86
4.	20	17,18	17,02
	20	16,93	16,86
5.	30	16,88	16,86
	30	16,86	
	30	16,85	
6.	40	16,84	16,86
	40	16,86	
7.	50	16,86	16,86
	50	16,87	
8.	70	16,87	16,86

Tabelle 7.

Einfluß der Säurekonzentration. (NH_4VO_3 -Lösung angew. 20,00 cm^3 . Reduziert mit Zusatz von 1 cm^3 konzentrierter Salzsäure. 5 cm^3 1 Mol CuSO_4 und 2 cm^3 konzentrierter Salzsäure und dann auch 40 cm^3 H_2O wurden zugesetzt.

Nr.	Zusatz konz. HCl , cm^3	n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ verbr. cm^3	n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Theorie cm^3
1.	2	16,86	16,86
	2	16,84	
2.	4	16,71	16,86
	4	16,73	
3.	9	16,73	16,86
	9	16,72	
4.	19	16,68	16,86
		16,67	
5.	29	16,65	16,86
	29	16,64	
6.	39	16,60	16,86
	39	16,60	
	39	16,60	

Aus diesen Tabellen ersieht man, daß bei der Zinkamalgamreduktion die Variationsmöglichkeit der Versuchsbedingungen zur Erzielung guter Resultate verhältnismäßig eng begrenzt ist, so daß bei der Bichromatitration die Reduktion mit Bleiamalgam ersterer vorzuziehen ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine neue jodometrische Methode zur Vanadiumbestimmung unter Verwendung von Zinkamalgam ausgearbeitet.

2. Es wurde gezeigt, daß Cuprisulfat statt Kaliumpermanganat bei der oxydimetrischen, maßanalytischen Bestimmung von Wolfram benutzt werden kann.

3. In stark salzsaurer Lösung bringt Bleiamalgam Vanadinsäure quantitativ in den Vanadozustand, und in demselben Zustand oxydiert ein großer Überschuß von Cuprisulfat Vanadosalz unter Bildung von Cuprosalzen quantitativ in den Vanadylzustand. Gestützt auf diese Tatsache wurde eine zuverlässige Bichromatitrationmethode zur Vanadiumbestimmung ausgearbeitet. Bei dieser Titration wurde die Anwendung des Knor'schen Diphenylamin-indicators erweitert.

Zum Schluß möchte Verfasser Herrn Prof. Dr. HONDA, der dieser Untersuchung viel Interesse entgegengebracht hat, Herrn Prof. Dr. KOBAYASHI für seine freundliche, kritische Durchsicht dieser Abhandlung, und auch Herrn TA. KATO und Herrn H. YOSHINO für ihre eifrige Unterstützung bei dieser Arbeit seinen herzlichsten Dank aussprechen.

Sendai (Japan), Tohoku Imperial University, The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Laboratory of Chemical analysis, Januar 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Februar 1927.

Löslichkeit und Korngröße. IV.

Von D. BALAREW.

Experimenteller Teil mit AT. KOWANDJIEW und K. KULELIEW.

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Löslichkeit und Korngröße¹⁾ wurden noch folgende Untersuchungen ausgeführt.

1. Es wurde kolloidales BaSO_4 durch Niederschlagen einer alkoholisch-wäßrigen BaCl_2 - bzw. $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$ - mit einer alkoholisch-wäßrigen H_2SO_4 -Lösung dargestellt. Das erste Präparat wurde 37-, das zweite 17 mal über einem Membranfilter ausgewaschen. Die Leitfähigkeit (25°) eines mit diesem kolloidalen BaSO_4 gesättigten Wassers schwankte zwischen etwa $3,3$ und $3,5 \cdot 10^{-6}$, während die Leitfähigkeit einer normal gesättigten Lösung bei derselben Temperatur $2,86 \cdot 10^{-6}$ ist. Die Dimensionen der kleinsten Teilchen des ersten Präparats waren $0,1 \mu$, die des zweiten unter $0,1 \mu$; das mit dem letzten getrübe Wasser wurde nach etwa zwei Wochen in dem oberen Teil der Suspension nicht vollkommen geklärt.

Diese Resultate konnte man nicht direkt in bestimmtem Sinne deuten, da die feinen Solteilchen immer bestimmte aktive Beimengungen enthalten, die einen besonders großen Einfluß auf die Stabilität des Soles und also auch auf die Löslichkeit seiner Teilchen haben. Andererseits, da die feinen Solteilchen meßbaren Einfluß auf die Leitfähigkeit der Lösung ausüben.

2. Es wurde ein fein kristallinisches BaSO_4 dargestellt, nämlich in kochendem mit HCl angesäuertem Wasser durch tropfenweises Niederschlagen einer $n/2$ - BaCl_2 - mit einer $n/2$ - H_2SO_4 -Lösung. Größe der kleinsten Teilchen etwa $0,2 \mu$, Leitfähigkeit (25°) des ersten nach dieser Methode dargestellten Präparats $3 \cdot 10^{-6}$, des zweiten Präparats, das längere Zeit mit Wasser ausgewaschen wurde, $2,89 \cdot 10^{-6}$.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 145 (1925), 122; 151 (1926), 68; 154 (1926), 170.

Da dieses Präparat das reinste BaSO_4 darstellt, das wir überhaupt bereiten können, und da seine Teilchen noch nicht zu klein sind, unterstützen die eben angegebenen Resultate unmittelbar die in dem dritten meiner Beiträge zu dieser Frage gemachte Annahme, daß die Oberflächenspannung der BaSO_4 - bzw. CaSO_4 -Kristalle viel kleiner sein muß, als die von JONES ausgerechnete. Diese Spannung muß übrigens so groß sein, daß die Grenze ihres meßbaren Einflusses auf die Löslichkeit der verschieden großen Teilchen bei $0,2\text{--}0,4\ \mu$ liegen muß. Nach HULLET steht eine mit Gips normalgesättigte Lösung im Gleichgewicht mit Teilchen von $2\ \mu$.

3. Ein Faktor, der eine Vergrößerung auch der Teilchen, größer als $0,2\ \mu$, mit der Zeit bestimmen wird, muß die Schwankung der Temperatur sein.¹⁾ Der Einfluß der letzteren ist aber bis jetzt experimentell nicht bestätigt.

Es wurde mit ein und derselben Gips suspension gearbeitet, deren kleinste Teilchen $0,2\ \mu$ waren. Immer gleiche Volumen dieser Suspension wurden in gleichen Zeitintervallen gleichstark umgerührt. Bei jedem Versuch wurde eine Probe bei konstanter Temperatur erwärmt, eine zweite bei schwankender Temperatur, mit gleichen Abweichungen nach oben und unten von der konstanten Temperatur. Die Versuche haben gezeigt, daß der Einfluß der Temperaturschwankungen in dem Falle zu groß ist, z. B. in einer Stunde hat man die Erscheinung effektiv — Verschwinden bzw. Vermindern der Zahl der kleinsten Teilchen, wenn die Temperatur der Probe siebenmal zwischen 12° und 28° schwankt. Temperatur der zweiten Probe konstant 20° .

Wiederholt man jedoch die Versuche im Temperaturintervall um 38° , in welchem Gebiet die Auflösungskurve des Gipses fast horizontal verläuft (konstante Temperatur 38° , Schwankung 24° bis 53°), so ist der Einfluß der Temperaturschwankung während der Dauer einer Stunde unnachweisbar.

4. Einige Versuche haben uns gezeigt, daß unter und über dem Sättigungspunkt die Auflösungs- bzw. die Kristallisationsgeschwindigkeit des gepulverten Gipses verschieden sind. Auch in der Arbeit von HULLET findet man Angaben, die davon sprechen, daß die übersättigte Gipslösung nach 12 Stunden in Gleichgewicht mit einer Gipsplatte kommt, während dieselbe Platte bei demselben schnellen Umrühren und bei derselben Temperatur das Wasser in $1\frac{1}{2}$ Stunden sättigt. Es verhält sich also die Auflösungs- zu der

¹⁾ MEISSNER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 110 (1920), 169.

Kristallisationsgeschwindigkeit des Gipses im Gebiete um den Sättigungspunkt bei 25° etwa wie 1:8. Bei der festgestellten Richtung beider Geschwindigkeiten muß der Einfluß der Temperaturschwankung auf das Verschwinden bzw. die Verminderung der Zahl der kleinsten Teilchen berücksichtigt werden.

5. Es fällt die Langsamkeit auf, mit welcher das zerriebene Gipspulver (Größe der kleinsten Teilchen $0,4\ \mu$ — $0,2\ \mu$) ins Gleichgewicht mit dem Wasser kommt, — nach Versuchen von HULLET erst nach 216stündigen Umrühren. Zieht man in Betracht, daß bei Versuchen mit Gipsplatten bei kleiner Oberfläche des Gipses und beim Umrühren nur das Wasser über denselben die Sättigung nach $1\frac{1}{2}$ bzw. 12 Stunden bewirkt (nach Versuchen von HULLET), so müßte man erwarten, daß bei feinzerriebenem Gips und beim ununterbrochenen Schwimmen seiner Teilchen in der Lösung das Gleichgewicht in viel kürzerer Zeit sich einstellen wird und demzufolge auch das Verschwinden der kleinsten Teilchen der Gips-suspension in verhältnismäßig kürzerer Zeit eintreten kann.

Das von HULLET festgestellte langsame Erreichen des Gleichgewichtes in dem System „zerriebener Gips—Wasser“ und die Tatsache, daß die Teilchen des Gipses dabei bis $2\ \mu$ zunahmen, kann man nicht allein durch den meßbaren Unterschied in der Oberflächenspannung der verschieden großen Teilchen erklären. Eine Annahme, die diese Tatsachen erklären kann, ist folgende:

Die Teilchen der zerriebenen Gipskristalle bersten mehr oder weniger und besitzen eine sehr rauhe Oberfläche.¹⁾ Beim Stehenlassen bzw. Umrühren wird eine Regenerierung der ganzen Kristalle bzw. Abbrechen der Teilchen von der geborstenen Masse stattfinden. An beiden Prozessen werden also Teilchen teilnehmen, die vorwiegend kleiner als $0,2\ \mu$ sind und anderseits Teilchen, die verletzte Kristalle darstellen. Nach Obengesagtem müssen diese Teilchen eine größere Löslichkeit als die größeren und verhältnismäßig weniger verletzten Kristalle aufweisen.

Meine Versuche haben diese Annahme bestätigt. Wenn man eine Suspension von zerriebenem Gips mit einem Glasstab schnell umrührt, beobachtet man nach 2—12stündigem Umrühren eine Entstehung neuer noch kleineren Teilchen und eine Vergrößerung der Zahl der kleinen Teilchen in der Suspension im Vergleich mit den Dimensionen bzw. der Zahl der kleinsten Teilchen in derselben

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 158 (1926), 103.

Suspension vor dem Umrühren. Erst nach längerem Umrühren (bei meinen Versuchen nach 30stündigem) bekommt man eine Suspension, in welcher die kleinsten Teilchen größer sind als die der Suspension vor dem Umrühren.

Übrigens findet bei den erwähnten Versuchen von HULLET in erster Linie eine Regenerierung der geborstenen bzw. verletzten Kristalle statt.

Aus allen in meinen bisherigen Beiträgen zur Frage angegebenen Resultaten folgt, daß man weder durch Zerreiben einer Kristallsubstanz noch durch Niederschlagen von feinen kolloidalen Teilchen die größere Löslichkeit der kleinen Teilchen experimentell mit Sicherheit bestätigen kann.

Sofla, Institut der Universität für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1927.

Die Dispersion bei den Extremtemperaturen des flüssigen Zustandes.

Von W. HERZ.

Aus der Konstanz des Ausdruckes der spezifischen Refraktion (SR)
nach LORENTZ-LORENZ

$$SR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$$

(n Brechungsquotient, d Dichte bei derselben Temperatur) folgt, daß man die Brechungsquotienten beim absoluten Nullpunkte und bei der kritischen Temperatur berechnen kann, wenn man die entsprechenden Dichten kennt. Die Brechungsquotienten n_x bei diesen beiden Temperaturen ergeben sich aus den zugehörigen Dichten d_x und der Kenntnis von SR nach dem Ansatz

$$n_x = \sqrt{\frac{2d_x SR + 1}{1 - d_x SR}}.$$

Schon vor mehreren Jahren habe ich¹⁾ nach dieser Formel die auf die D -Linie bezogenen Brechungsquotienten beim absoluten Nullpunkte und bei der kritischen Temperatur für eine Reihe von Stoffen berechnet und gezeigt, wie sie sich in das Theorem der übereinstimmenden Zustände einordnen. Für die kritische Temperatur ergibt sich weiterhin nach einer zuerst von SMITH²⁾ und später von verschiedener Seite, z. B. auch von mir³⁾ festgestellten Beziehung, daß für normale Stoffe der Brechungsquotient konstant sein soll; die Geltungsgrenze dieser Forderung habe ich in einer eigenen Abhandlung untersucht.⁴⁾

Im nachfolgenden interessierte mich die Dispersion bei den

¹⁾ W. HERZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **123** (1922), 132.

²⁾ C. SMITH, *Proc. R. Soc. London A.* **87** (1912), 366.

³⁾ W. HERZ, *Z. Elektrochem.* **27** (1921), 323.

⁴⁾ W. HERZ, *Z. physikal. Chem.* **98** (1921), 175.

besprochenen extremen Temperaturpunkten, als deren Maß nach ABBE der Ausdruck

$$\frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

dienen kann, wobei n_D , n_F und n_C die Brechungsquotienten bezogen auf die D -, F - und C -Linie darstellen. Aus den Angaben in den

	t	d	n_D	n_F	n_C	$\frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$	d_0	n_{D_0}	n
Pentan	13,1	0,6315	1,36057	1,36505	1,35882	57,88	0,8883	1,5341	1,54
Hexan	16,2	0,6634	1,37686	1,38153	1,37502	57,89	0,9039	1,5390	1,54
Oktan	17,6	0,7046	1,39883	1,40372	1,39677	57,39	0,9091	1,5364	1,54
—									
Methylacetat	20	0,9244	1,35935	1,36357	1,35745	58,72	1,2538	1,5094	1,51
Äthylacetat	19,2	0,9012	1,37275	1,37714	1,37084	59,17	1,1905	1,5135	1,51
Propylacetat	19,1	0,8864	1,38470	1,38934	1,38275	58,38	1,1504	1,5198	1,52
i-Butylacetat	18,8	0,8724	1,39066	1,39544	1,38866	57,62	1,096	1,5082	1,51
—									
Benzol	20	0,8791	1,50144	1,51327	1,49663	30,13	1,1877	1,7280	1,74
Chlorbenzol	14,2	1,1146	1,52775	1,54044	1,52322	30,65	1,4453	1,7299	1,74
Brombenzol	13,7	1,5038	1,56306	1,57719	1,55785	29,11	1,9329	1,7749	1,79
Jodbenzol	18,5	1,8324	1,62145	1,63964	1,61438	24,60	2,3375	1,8559	1,88
—									
Methylalkohol	18	0,7938	1,33001	1,33378	1,32839	61,23	1,0509	1,4526	1,45
Äthylalkohol	13,3	0,7952	1,36454	1,36882	1,36271	59,66	1,0644	1,5092	1,51
Propylalkohol	15,8	0,8074	1,38742	1,39209	1,38545	58,35	1,0609	1,5316	1,53
—									
Essigsäure	22,9	1,0446	1,37152	1,37610	1,36944	57,08	1,3767	1,5103	1,51
Triäthylamin	20	0,7277	1,40032	1,40613	1,39804	49,48	0,996	1,5783	1,58
Cyanwasserstoff	10	0,7018	1,2675	1,2713	1,2661	51,44	0,743	1,2846	1,28
Aceton	19,4	0,7912	1,35886	1,36366	1,35672	51,71	0,972	1,4532	1,45
Chloroform	20	1,4896	1,44621	1,45246	1,44366	50,71	1,924	1,6054	1,61
Tetrachlorkohlenst.	20	1,5912	1,46072	1,46755	1,45789	47,69	2,1724	1,6719	1,68
—									
Äthylformiat	20	0,9168	1,35975	1,36416	1,35789	57,38	1,2465	1,5117	1,51
Äthylazetat	19,2	0,9012	1,37275	1,37714	1,37084	59,17	1,1905	1,5135	1,51
Äthylpropionat	18,4	0,8891	1,38484	1,38929	1,38275	58,84	1,1527	1,5194	1,52
Äthylbutyrat	18	0,8797	1,39302	1,39778	1,39099	57,88	1,077	1,4962	1,50
—									
Wasser	20	0,99823	1,33295	1,33712	1,33111	55,40	1,327	1,4590	1,46

Physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL über die drei Brechungsquotienten zahlreicher Stoffe bei Zimmertemperatur (t) und den entsprechenden Dichten (d) habe ich die in der vorstehenden Tabelle zusammengestellten Werte berechnet, wobei ich die eben da angegebenen kritischen Dichten d_k benutzte und die Nullpunktsdichten d_0 einsetzte, wie ich sie für die organischen Stoffe in meiner letzten diesbezüglichen Arbeit ermittelt

habe¹⁾; d_0 für Wasser entstammt ebenfalls einer meiner früheren Abhandlungen.²⁾ Die berechneten Brechungsquotienten für die D -, F - und C -Linie tragen den Index 0 oder k , je nachdem sie sich auf den absoluten Nullpunkt oder die kritische Temperatur beziehen.³⁾

Aus der Tabelle ergibt sich: Der als Maß der Dispersion gebrauchte Ausdruck ist beim absoluten Nullpunkt stets kleiner und bei der kritischen Temperatur stets größer als bei Zimmertemperatur.

n_{C_0}	$\frac{n_{D_0} - 1}{n_{F_0} - n_{C_0}}$	d_k	n_{D_k}	n_{F_k}	n_{C_k}	$\frac{n_{D_k} - 1}{n_{F_k} - n_{C_k}}$	$n_{D_0} - n_{D_k}$	$n_{F_0} - n_{F_k}$	$n_{C_0} - n_{C_k}$
1,5312	53,30	0,2323	1,1249	1,1264	1,1244	62,45	0,4092	0,4150	0,4068
1,5362	55,57	0,2344	1,1248	1,1262	1,1243	65,68	0,4142	0,4197	0,4119
1,5329	52,08	0,2327	1,1227	1,1240	1,1219	58,43	0,4137	0,4192	0,4110
1,5066	57,89	0,3252	1,1190	1,1202	1,1184	66,11	0,3904	0,3952	0,3882
1,5107	56,43	0,3077	1,1193	1,1206	1,1188	66,28	0,3942	0,3992	0,3924
1,5171	55,30	0,2957	1,1199	1,1212	1,1193	63,11	0,3999	0,4058	0,3978
1,5056	54,64	0,281	1,1173	1,1186	1,1168	65,17	0,3909	0,3963	0,3888
1,7203	26,96	0,3045	1,1581	1,1614	1,1568	34,37	0,5699	0,5859	0,5685
1,7232	27,97	0,3654	1,1564	1,1580	1,1550	52,13	0,5735	0,5913	0,5682
1,7669	26,18	0,4852	1,1624	1,1660	1,1611	33,14	0,6125	0,6305	0,6058
1,8448	21,83	0,5814	1,1736	1,1778	1,1720	29,93	0,6823	0,7062	0,6728
1,4501	56,57	0,2722	1,1072	1,1083	1,1066	63,01	0,3455	0,3498	0,3435
1,5066	55,96	0,2755	1,1186	1,1199	1,1182	69,76	0,3906	0,3958	0,3880
1,5288	55,38	0,2734	1,1226	1,1239	1,1221	68,11	0,4090	0,4145	0,4067
1,5073	53,16	0,3506	1,1169	1,1182	1,1163	61,53	0,3934	0,3987	0,3910
1,5749	45,90	0,257	1,1319	1,1337	1,1312	52,76	0,4464	0,4538	0,4437
1,2830	50,82	0,195	1,0710	1,0720	1,0707	54,62	0,2136	0,2166	0,2123
1,4503	49,80	0,252	1,1073	1,1086	1,1067	56,47	0,3459	0,3508	0,3436
1,6009	44,19	0,496	1,1369	1,1386	1,1360	52,65	0,4685	0,4760	0,4649
1,6676	43,63	0,5576	1,1485	1,1504	1,1477	55,00	0,5234	0,5328	0,5199
1,5088	53,30	0,3232	1,1194	1,1207	1,1188	62,84	0,3923	0,3977	0,3900
1,5107	56,43	0,3077	1,1193	1,1206	1,1188	66,28	0,3942	0,3992	0,3924
1,5163	55,25	0,2965	1,1199	1,1211	1,1194	70,53	0,3995	0,4046	0,3969
1,4936	56,39	0,276	1,1149	1,1161	1,1143	63,83	0,3813	0,3863	0,3793
1,4563	52,16	0,379	1,1196	1,1213	1,1193	59,80	0,3394	0,3438	0,3370

¹⁾ W. HERZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1925), 230.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 119 (1921), 221.

³⁾ Die Werte n_{D_0} und n_{D_k} stimmen — soweit sie sich auf die gleichen Stoffe beziehen — mit den Werten in meiner schon zitierten Abhandlung (*Z. anorg. u. allg. Chem.* 123 (1922), 132) fast genau überein; geringfügige Unterschiede beruhen darauf, daß ich hier die von mir neu ermittelten Nullpunktsdichten gebraucht habe; auch habe ich einige kleine rechnerische Ungenauigkeiten bzw. Druckfehler berichtigt.

Bei jedem einzelnen Stoffe ist die Differenz der Brechungsquotienten beim absoluten Nullpunkte und bei der kritischen Temperatur am größten für die *F*-Linie, dann folgt die entsprechende Differenz für die *D*-Linie, und am kleinsten ist die Brechungsquotientendifferenz für die *C*-Linie. Innerhalb jeder Reihe ähnlicher Verbindungen wachsen die Differenzen mit steigendem Molgewicht, doch gilt die letztere Regelmäßigkeit nicht ausnahmslos.

*Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den
20. April 1927.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1927.

Über Schwingungszahlen bei binären Verbindungen.

Von W. HERZ.

Von LINDEMANN¹⁾ ist im NERNST'schen Institute zwischen der Schwingungszahl ν , der Schmelztemperatur T_e , dem Atomgewicht A und dem Atomvolum V die Beziehung

$$\nu = 2,80 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_e}{AV}}$$

abgeleitet worden. LINDEMANN hat die Formel zur Berechnung der Schwingungszahl nicht nur bei den Elementen angewendet sondern auch bei einigen Salzen, wie Chlornatrium und Chlorkalium, wobei er in den letzten Fällen statt des Atomgewichtes und des Atomvolums das halbe Molgewicht und das halbe Molvolum eingesetzt hat.²⁾ Bald nachher haben RUSSELL³⁾ und KOREF⁴⁾ Beobachtungen veröffentlicht, wonach im allgemeinen die Eigenschwingungen der Elemente in den Verbindungen nicht erhalten bleiben, und besonders KOREF gibt auch an, wie man die Veränderung der Schwingungszahlen von Elementen im freien und im gebundenen Zustande nach der LINDEMANN'schen Formel auszuwerten vermag. Bezeichnet ν die Schwingungszahl des freien Elements vom Schmelzpunkt T_e und ν' die Schwingungszahl in der Verbindung vom Schmelzpunkte T'_e , so ist unter der Annahme der angenäherten Gültigkeit des KOPP'schen Gesetzes

$$\frac{\nu}{\nu'} = \sqrt{\frac{T_e}{T'_e}}.$$

Ich bin dem hier vorliegenden Problem in anderer Weise nähergetreten, indem ich geprüft habe, wie sich die Schwingungszahl ν' , die man aus dem Schmelzpunkt und dem halben Molvolum bzw. Molgewicht einer binären Verbindung berechnet, zu der Summe der ebenfalls nach LINDEMANN berechneten Schwingungszahlen $\Sigma \nu$ der beiden freien Elemente verhält, aus denen sich die Verbindung zusammensetzt. Die Untersuchung des Verhältnisses der „Verbindungs-

¹⁾ *Physik. Ztschr.* 11 (1910), 609; Dissertation, Berlin 1911.

²⁾ NERNST, Lehrbuch, 11.—15. Aufl. 282 S.

³⁾ *Physik. Ztschr.* 13 (1912), 59.

⁴⁾ *Physik. Ztschr.* 13 (1912), 183.

schwingungszahl“ ν' zu den „Elementschwingungszahlen“ erschien mir deswegen naheliegend, weil vor kurzem W. BILTZ in seinen wichtigen Studien über die Molvolume¹⁾ gefunden hat, daß bei festen Verbindungen außer direkter Additivität der Atomeigenschaften auch solche Werte auftreten, die einfachen Multiplen oder Submultiplen entsprechen.

In der nachfolgenden Untersuchung habe ich alle binären festen Verbindungen herangezogen, für welche in den LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL'schen Tabellen die Schmelzpunkte und die zur Ermittlung des Molvolums erforderlichen Dichten aufgeführt sind. Von vornherein liegen gewisse Schwierigkeiten der vergleichenden Berechnung der Schwingungszahlen darin, daß die Dichten der festen Elemente und Verbindungen meist nur bei zufälligen Temperaturen gemessen worden sind. Die genauesten Ergebnisse würde man wohl erhalten, wenn man die — freilich nur wenig bekannten — Dichten der festen Stoffe beim Schmelzpunkt benutzen könnte. Es zeigt sich nun aber, daß die Schwingungszahlen eines Stoffes nicht sehr erheblich schwanken, auch wenn verschiedene, mäßig differierende Dichten zur Anwendung gelangen. Ein weiterer Übelstand liegt darin, daß die festen Stoffe verschiedene Modifikationen bilden können, und wir im allgemeinen nicht zu sagen vermögen, welche Elementmodifikation dem Auftreten eines Elements in einer bestimmten Verbindung zukommt. Aus diesen Gründen ist es wahrscheinlich, daß alle Rechnungsergebnisse zwischen den Schwingungszahlen der Elemente und der aus ihnen zusammengesetzten Verbindungen nur als ungefähre Regelmäßigkeiten erscheinen können.

Die Schwingungszahlen der Elemente hat W. BILTZ²⁾ bereits vor mehreren Jahren ausgewertet. Ich habe für die in den von mir untersuchten Verbindungen auftretenden Elemente die Schwingungszahlen nochmals berechnet, einerseits weil BILTZ die LINDEMANN'sche Formel mit einem etwas anderen Zahlenfaktor als dem anfänglich angeführten gebraucht hat und andererseits weil im Laufe der Jahre einige Dichten und Schmelzpunkte genauer bestimmt worden sind. Beim Chlor, Brom und Fluor sowie ihren Wasserstoffverbindungen habe ich keine experimentelle Angabe der Dichte im festen Zustande gefunden und daher die von mir früher berechneten Nullpunktsdichten³⁾ zur Ermittlung des Molvolums benutzt.

¹⁾ Nachr. Gött. Ges. Wissensch. 1926, 45.

²⁾ Z. Elektrochem. 17 (1911), 670.

³⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 105 (1919), 171.

Ich gebe in der ersten Tabelle die Schwingungszahlen der Elemente, die unter ν^{-12} stehen, während A das Atomgewicht, d die benutzte Dichte und T_e die Schmelztemperatur bedeuten, wobei ich mich bemüht habe, die experimentell besten Werte auszuwählen.

	A	d	T_e	ν^{-12}		A	d	T_e	ν^{-12}
Lithium . .	6,94	0,534	456	9,65	Arsen . . .	74,96	5,72	1090	4,53
Natrium . .	23,00	0,9712	371	3,92	Antimon . .	121,8	6,67	903,5	2,90
Kalium . .	39,10	0,86	336	2,30	Sauerstoff .	16,00	1,4256	54,8	2,31
Rubidium .	85,5	1,52	312	1,40	Schwefel .	32,07	2,0	392	3,88
Caesium .	132,8	1,87	301,7	0,94	Selen . . .	79,2	4,80	493	2,74
Kupfer . .	63,57	8,93	1356	6,72	Tellur . . .	127,5	6,20	723	2,43
Silber . . .	107,88	10,50	1233	4,36	Fluor	19,00	1,530	50	1,96
Beryllium	9,02	1,84	1550	21,61	Chlor	35,46	2,193	172	2,44
Calcium . .	40,07	1,55	1076	4,91	Brom	79,92	4,158	266	1,91
Zink	65,37	7,1	692,6	4,35	Jod	126,92	4,933	386,5	1,66
Cadmium .	112,4	8,64	594,1	2,74	Mangan . .	54,93	7,3	1523	7,52
Quecksilber	200,6	14,383	234,3	1,26	Eisen . . .	55,84	7,86	1793	8,25
Thallium .	204,4	11,85	576,9	1,82	Kobalt . . .	58,97	8,8	1763	8,12
Silicium . .	28,06	2,34	1683	9,47	Nickel . . .	58,68	8,8	1725	8,07
Zinn	118,7	7,28	505	2,28	Wasserstoff	1,007	0,0763	16,06	4,73
Blei	207,2	11,34	600	1,81					

In der folgenden Tabelle stehen nun die Schwingungszahlen der Verbindungen ν' ; d und T_e haben die entsprechende Bedeutung wie vorher; $\frac{1}{2} M$ bedeutet das halbe Molgewicht, $\Sigma \nu$ die Summe der Schwingungszahlen der beiden die Verbindung zusammensetzenden Elemente und in der letzten Kolumne ist angegeben, in welchem Zahlenverhältnis ν' zu $\Sigma \nu$ steht und wie groß die Übereinstimmung der beiden Werte ist.

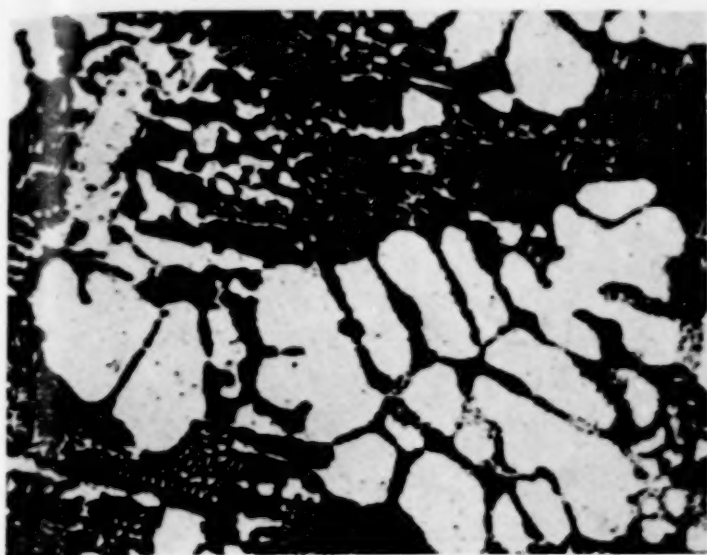
	$\frac{1}{2} M$	d	T_e	ν'^{-12}	$\Sigma \nu^{-12}$	
CaO	28,035	3,306	2845	13,83	7,22	1 : 2 (2·7,22 = 14,44 statt 13,83)
PbO	111,6	9,4	1152	3,94	4,12	1 : 1 (3,94 statt 4,12)
CuO	39,785	6,40	1421	9,10	9,03	1 : 1 (9,10 statt 9,03)
BeO	12,51	3,06	2773	26,07	23,92	1 : 1 (26,07 statt 23,92)
PbS	119,65	7,6	1385	3,80	5,69	2 : 3 ($\frac{2}{3}$ ·5,69 = 3,79 statt 3,80)
CoS	72,24	4,6	2023	5,92	6,62	1 : 1 (5,92 statt 6,62)
FeS	43,96	4,84	1461	7,74	12,13	2 : 3 ($\frac{2}{3}$ ·12,13 = 8,09 statt 7,74)
NiS	45,38	4,60	1070	6,34	11,95	1 : 2 ($\frac{1}{2}$ ·11,95 = 5,98 „ 6,34)
HgS	116,34	8	1723	4,41	5,14	1 : 1 (4,41 statt 5,14)
ZnS	48,72	4,06	2123	8,07	8,23	1 : 1 (8,07 statt 8,23)
SnS	75,39	5,1	1153	4,46	6,16	2 : 3 ($\frac{2}{3}$ ·6,16 = 4,08 statt 4,46)
AsS	53,52	3,55	586	3,75	8,41	1 : 2 ($\frac{1}{2}$ ·8,41 = 4,20 „ 3,75)
PbSe	143,2	8,10	1388	3,29	4,55	2 : 3 ($\frac{2}{3}$ ·4,55 = 3,03 „ 3,29)
SnSe	98,95	6,179	1133	3,76	5,02	2 : 3 ($\frac{2}{3}$ ·5,02 = 3,35 „ 3,76)
SnTe	123,1	6,478	1053	3,07	4,71	2 : 3 ($\frac{2}{3}$ ·4,71 = 3,14 „ 3,07)
CoSi	43,52	6,30	1666	9,10	17,59	1 : 2 ($\frac{1}{2}$ ·17,59 = 8,79 statt 9,10)
MnSi	41,50	5,90	1553	8,94	16,99	1 : 2 ($\frac{1}{2}$ ·16,99 = 8,50 „ 8,94)
NiAs	66,82	7,57	1241	5,84	12,60	1 : 2 ($\frac{1}{2}$ ·12,60 = 6,30 „ 5,84)
NiSb	90,24	7,70	1431	4,91	10,97	1 : 2 ($\frac{1}{2}$ ·10,97 = 5,49 „ 4,91)
JCl	81,19	3,2	300,4	1,84	4,10	1 : 2 ($\frac{1}{2}$ ·4,10 = 2,05 „ 1,84)

	$\frac{1}{2} M$	d	T_e	ν'^{-12}	$\Sigma \nu'^{-12}$	
LiF	12,97	2,6	1115	15,19	11,61	4 : 3 ($\frac{4}{3} \cdot 11,61 = 15,48$ statt 15,19)
NaF	21,00	2,726	1261	10,99	5,88	2 : 1 ($2 \cdot 5,88 = 11,76$ statt 10,99)
KF	29,05	2,369	1119	7,54	4,26	2 : 1 ($2 \cdot 4,26 = 8,52$ statt 7,54)
HgF	109,8	8,73	843	3,34	3,22	1 : 1 (3,34 statt 3,22)
AgF	63,44	5,852	708	4,23	6,32	2 : 3 ($\frac{2}{3} \cdot 6,32 = 4,21$ statt 4,23)
HF	10,004	1,38	180,9	6,15	6,69	1 : 1 (6,69 statt 6,15)
LiCl	21,20	2,068	879	8,30	12,09	2 : 3 ($\frac{2}{3} \cdot 12,09 = 8,06$ statt 8,30)
NaCl	29,23	2,17	1073	7,13	6,36	1 : 1 (6,36 statt 7,13)
KCl	37,28	1,989	1041	5,57	4,74	1 : 1 (4,74 „ 5,57)
RbCl	60,48	2,7621	990	4,05	3,84	1 : 1 (3,84 „ 4,05)
CsCl	84,13	3,985	899	3,31	3,38	1 : 1 (3,38 „ 3,31)
CuCl	49,52	3,53	696	4,35	9,16	1 : 2 ($\frac{1}{2} \cdot 9,16 = 4,58$ statt 4,35)
AgCl	71,67	5,57	728	3,81	6,80	1 : 2 ($\frac{1}{2} \cdot 6,80 = 3,40$ „ 3,81)
HgCl	118,03	7,153	575	2,43	3,70	2 : 3 ($\frac{2}{3} \cdot 3,70 = 2,47$ „ 2,43)
TlCl	119,93	7,62	700	2,63	4,26	2 : 3 ($\frac{2}{3} \cdot 4,26 = 2,84$ „ 2,63)
HCl	18,24	1,608	162,1	3,71	7,17	1 : 2 ($\frac{1}{2} \cdot 7,17 = 3,59$ „ 3,71)
LiBr	43,43	3,464	823	5,25	11,56	1 : 2 ($\frac{1}{2} \cdot 11,56 = 5,78$ „ 5,25)
NaBr	51,46	3,213	1023	4,95	5,83	1 : 1 (4,95 statt 5,83)
KBr	59,51	2,73	1001	4,11	4,21	1 : 1 (4,21 „ 4,11)
RbBr	82,71	3,349	954	3,26	3,31	1 : 1 (3,31 „ 3,26)
CsBr	106,36	4,433	900	2,85	2,85	1 : 1 (2,85 „ 2,85)
CuBr	71,75	4,72	755	3,67	8,63	1 : 2 ($\frac{1}{2} \cdot 8,63 = 4,32$ statt 3,67)
AgBr	93,90	6,331	697	3,10	6,27	1 : 2 ($\frac{1}{2} \cdot 6,27 = 3,14$ „ 3,10)
TlBr	142,16	7,540	730	2,38	3,73	2 : 3 ($\frac{2}{3} \cdot 3,73 = 2,45$ „ 2,38)
HBr	40,46	2,918	187	2,50	6,64	1 : 3 ($\frac{1}{3} \cdot 6,64 = 2,21$ „ 2,50)
LiJ	66,93	4,061	723	3,62	11,31	1 : 3 ($\frac{1}{3} \cdot 11,31 = 3,77$ „ 3,62)
NaJ	74,96	3,665	934,5	3,61	5,58	2 : 3 ($\frac{2}{3} \cdot 5,58 = 3,72$ „ 3,61)
KJ	83,01	3,115	953	3,18	3,96	1 : 1 (3,96 statt 3,18)
RbJ	106,21	3,50	914,7	2,63	3,06	1 : 1 (3,06 „ 2,63)
CsJ	129,86	4,51	894	2,40	2,60	1 : 1 (2,60 „ 2,40)
CuJ	95,25	5,4	874	3,26	8,38	1 : 3 ($\frac{1}{3} \cdot 8,38 = 2,79$ statt 3,26)
HgJ	166,76	7,70	563	1,85	2,92	2 : 3 ($\frac{2}{3} \cdot 2,92 = 1,95$ „ 1,85)
AgJ	117,40	5,7	829	2,71	6,02	1 : 2 ($\frac{1}{2} \cdot 6,02 = 3,01$ „ 2,71)
TlJ	165,66	7,06	712	2,03	3,48	1 : 2 ($\frac{1}{2} \cdot 3,48 = 1,74$ „ 2,03)
HJ	63,96	3,776	222	2,03	6,39	1 : 3 ($\frac{1}{3} \cdot 6,39 = 2,13$ „ 2,03)

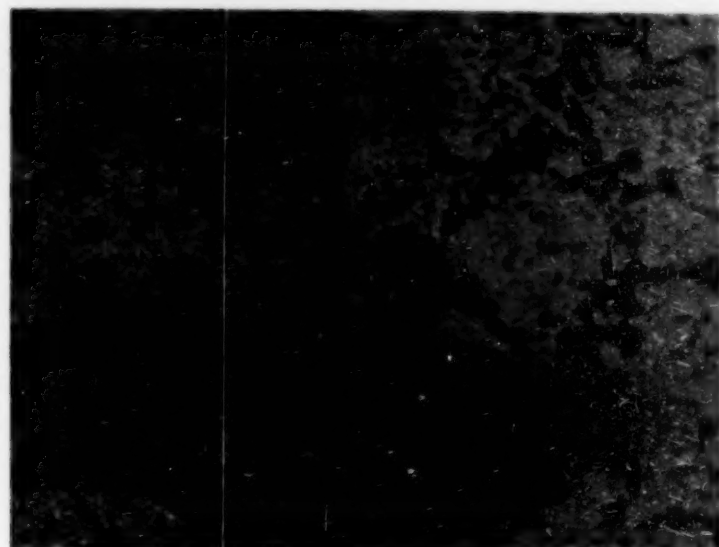
Wenn man die letzten Kolumnen betrachtet, so findet man, daß mit einer gewissen Annäherung die Schwingungszahl, die man für die Verbindungen berechnet, zu der Summe der Schwingungszahlen der freien Elemente in einem einfachen Verhältnis steht. Da diese Regelmäßigkeit niemals zur völligen Übereinstimmung sondern immer nur zu einer mehr oder minder guten Annäherung führt, so kann man allerdings die Frage aufwerfen, ob die berechneten Verhältnisse eine reale Bedeutung haben oder nur zufällige Zahlen-ergebnisse sind. Doch scheint die Tatsache, daß die Beziehungen sich für sämtliche Verbindungen in ziemlich ähnlicher Weise nachweisen lassen, für eine den Stoffen zugehörige Erscheinung zu sprechen.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 20. April 1927.

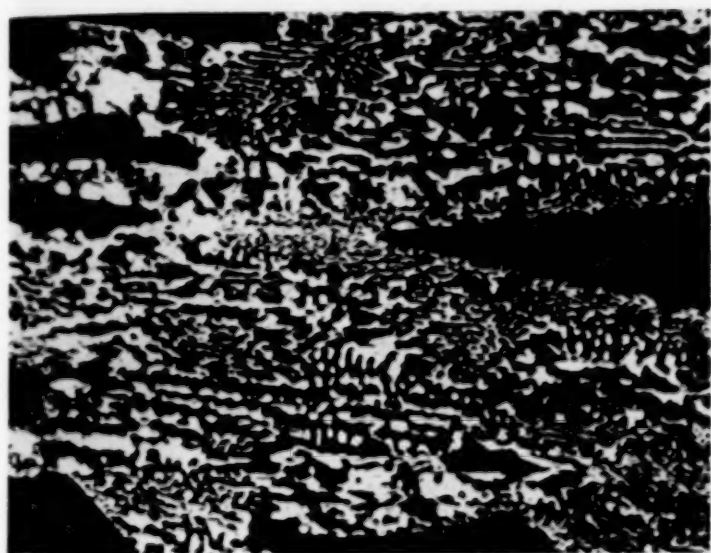
Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1927.



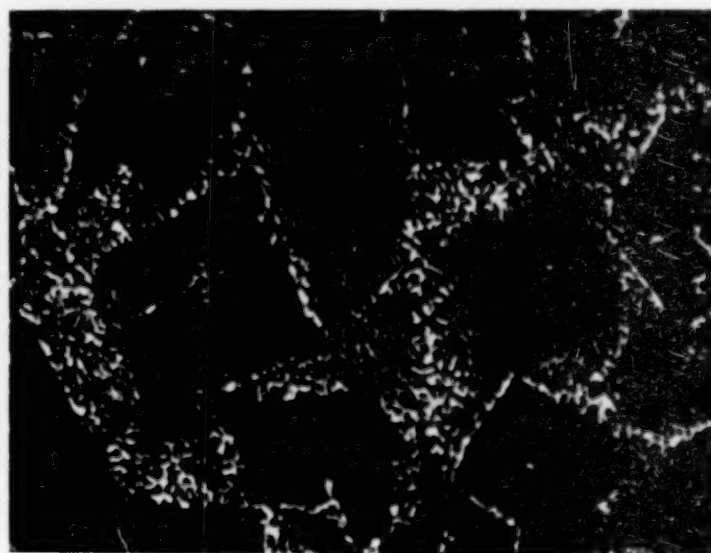
HNO_3 . Fig. 1. Schmelze 42. 85 \times



HNO_3 . Fig. 2. Schmelze 27. 180 \times



HNO_3 . Fig. 3. Schmelze 41. 85 \times



HNO_3 , CuAl_2 im Eut. CuAl_2 -Al. 85 \times
Fig. 4.



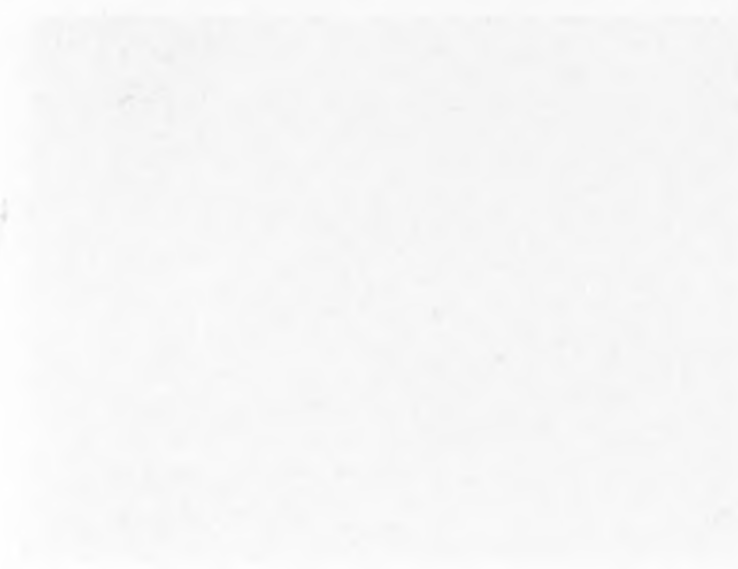
HNO_3 . Fig. 5. Schmelze 68. 180 \times

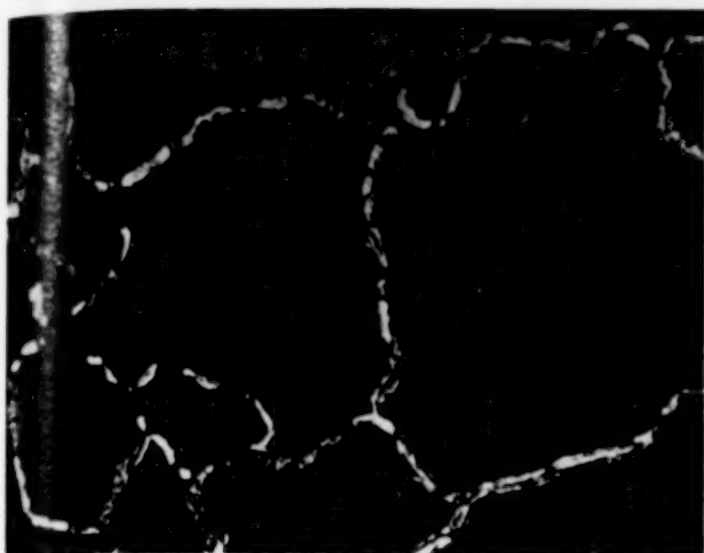


FeCl_3 . Fig. 6. Probe 98, bei 900° gealtert. 200 \times

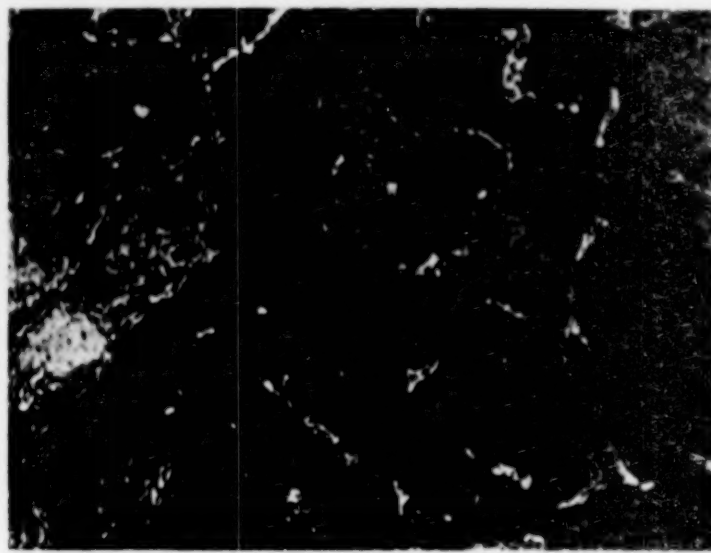
W. KRINGS und W. OSTMANN

Verlag von Leopold Voss in Leipzig

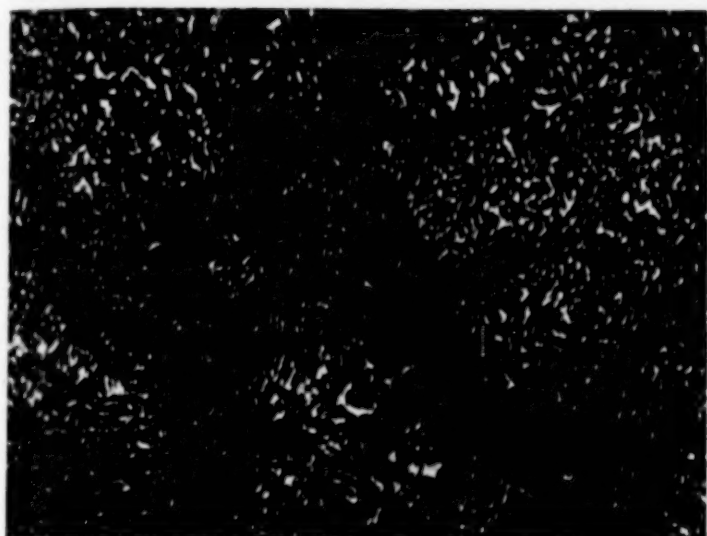




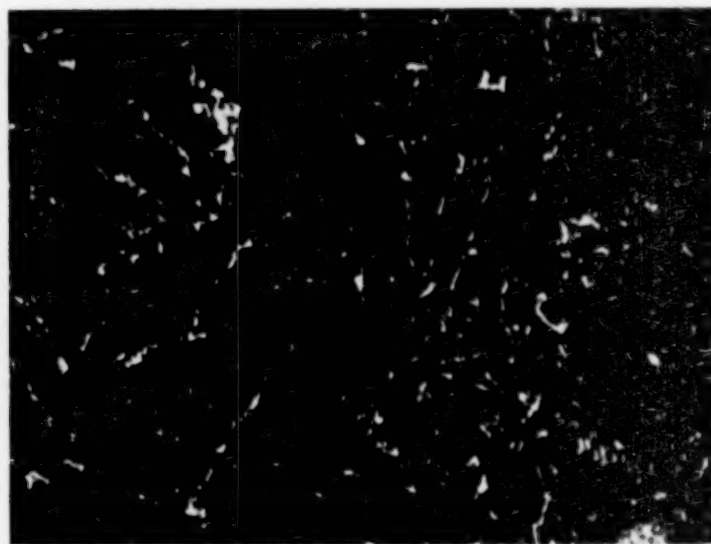
FeCl_3 . 200 \times
Fig. 7. Probe 98, bei 210° gealtert.



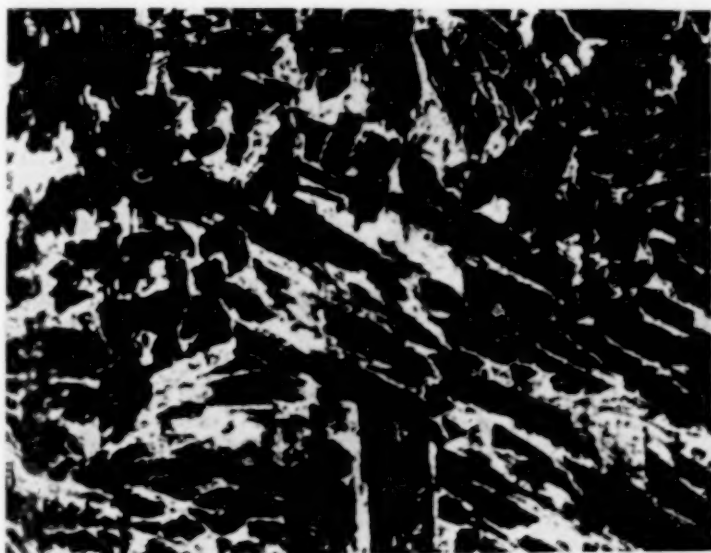
FeCl_3 . 200 \times
Fig. 8. Probe 132, bei 210° gealtert.



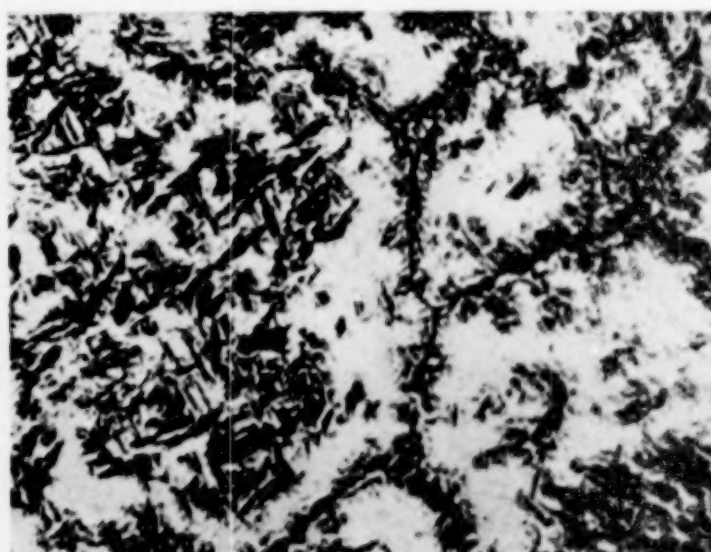
HNO_3 . 200 \times
Fig. 9. Probe 32, bei 600° gealtert.



HNO_3 . 200 \times
Fig. 10. Probe 55, bei 400° gealtert.



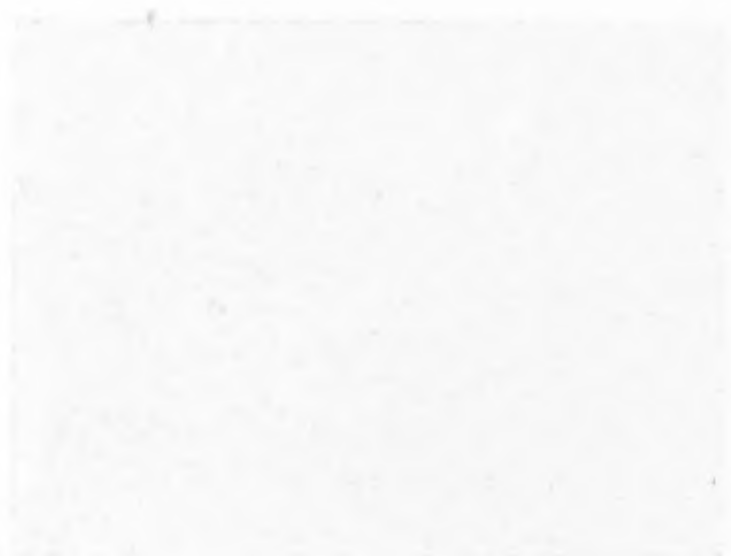
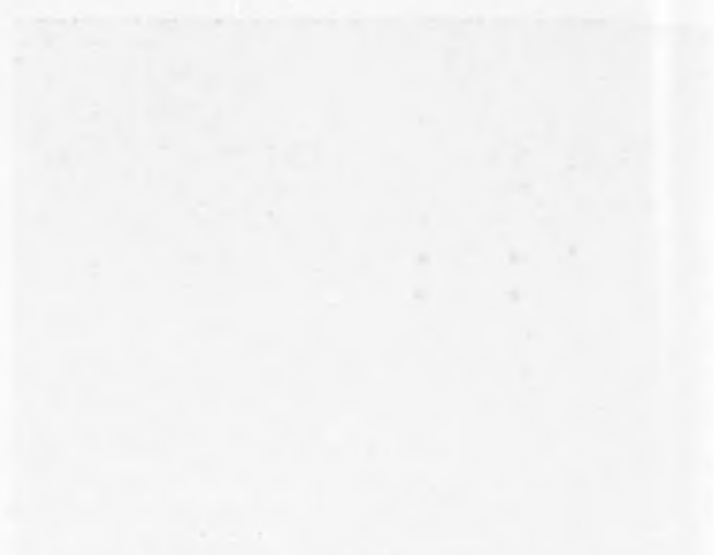
HNO_3 . 200 \times
Fig. 11. Probe 55, bei 210° gealtert.



HNO_3 . 200 \times
Fig. 12. Probe 9a, bei 900° gealtert.

W. KRINGS und W. OSTMANN

Verlag von Leopold Voss in Leipzig



THE JOURNAL OF THE AMERICAN MEDICAL ASSOCIATION
PUBLISHED WEEKLY
CHICAGO, ILL., MAY 1, 1914

THE JOURNAL OF THE AMERICAN MEDICAL ASSOCIATION
PUBLISHED WEEKLY
CHICAGO, ILL., MAY 1, 1914

W. H. K. and H. K. K.

THE JOURNAL OF THE AMERICAN MEDICAL ASSOCIATION

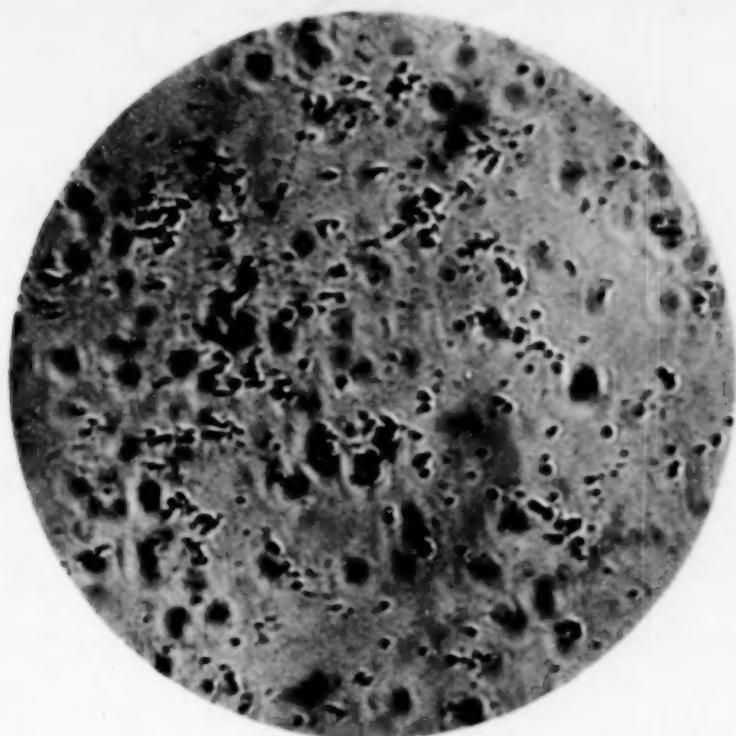


Fig. 1.

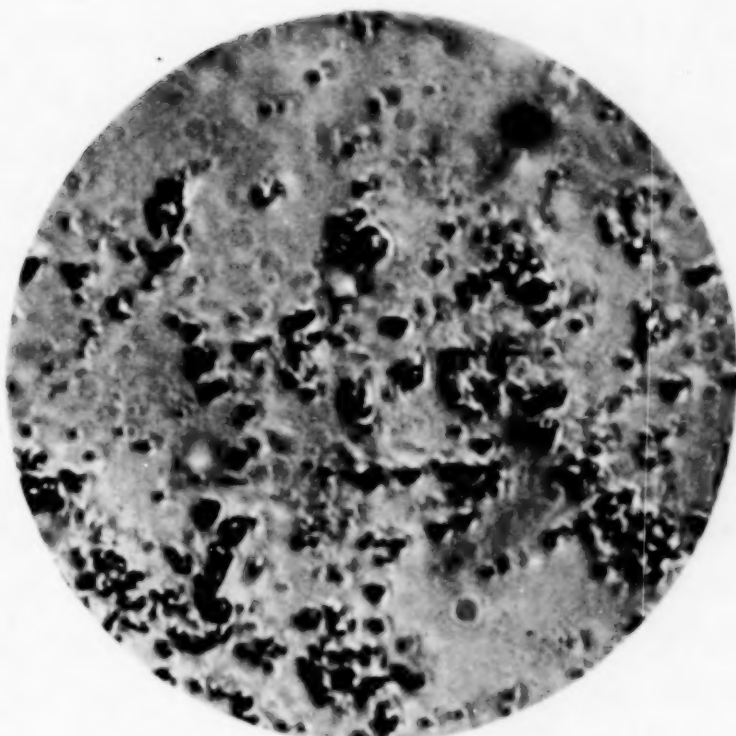


Fig. 2.

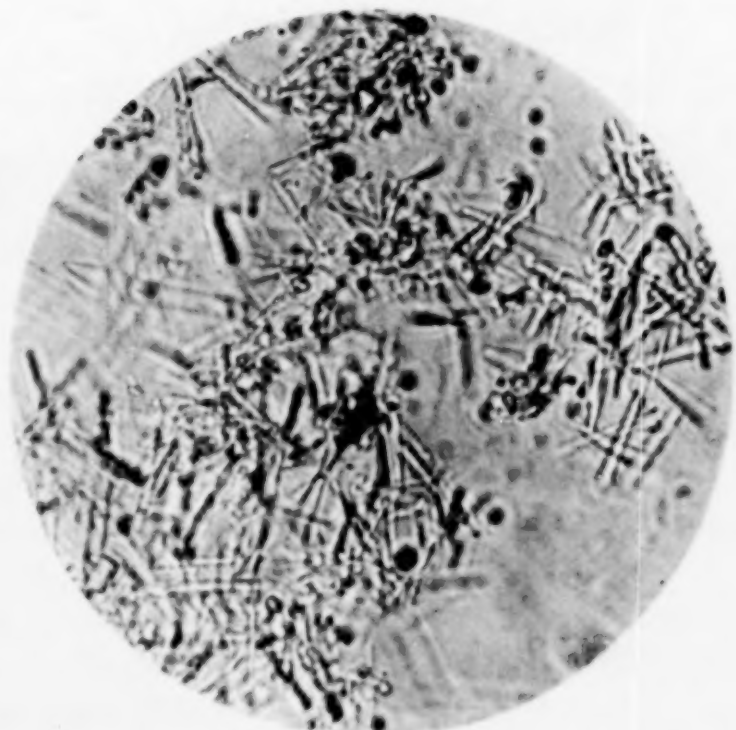


Fig. 3.

A. J. SWORYKIN

Verlag von Leopold Voss in Leipzig

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. XXXIX.¹⁾

Messungen an Indiumhalogeniden. II.²⁾

Die Bildungswärmen der Indiumchloride.³⁾

VON WILHELM KLEMM UND MAX BRÄUTIGAM.⁴⁾

Mit 3 Figuren im Text.

Zu thermochemischen Messungen, für die nur wenig Material zur Verfügung steht, eignet sich vortrefflich das BUNSENSCHE Eiscalorimeter. Es gestattet, mit nur 0,1—0,2 g Substanz brauchbare Messungen durchzuführen, und hat zudem noch den besonderen Vorzug, daß Reaktionen von vielstündiger Dauer gemessen werden können. Trotzdem hat es bisher zur Bestimmung von Reaktionswärmen nur wenig Verwendung gefunden.⁵⁾ Im hiesigen Laboratorium hat Herr Prof. W. BILTZ das Arbeiten mit dem Eiscalorimeter eingeführt, als es sich um die Messung der Bildungswärmen von Thalliumamalgamen handelte. Über diese, von Herrn C. MESSERKNECHT ausgeführten Beobachtungen wird demnächst berichtet. Für uns kam es auf die Anordnung des Verfahrens zur Messung von Lösungswärmen luftempfindlicher Stoffe an; Erfahrungen der Art lagen noch nicht vor. Eine nähere Darlegung unserer Arbeitsweise dürfte sich daher rechtfertigen.

A. Experimentelles.

Indiummetall löst sich in der Kälte nicht in verdünnten Säuren. Man war also genötigt, zu einem oxydierenden Lösungsmittel zu

¹⁾ XXXVIII: W. BILTZ und M. BRÄUTIGAM, Thiohydrate des Schwefelkohlenstoffs, vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **162** (1927), 49.

²⁾ I: W. KLEMM, vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 252.

³⁾ Vorgetragen im Hannoverschen Bezirksverein Deutscher Chemiker am 13. Juli 1926; vgl. *Z. angew. Chem.* **36** (1926), 1084; die dort angegebenen Werte sind infolge eines Irrtums in der Auswertung etwas zu korrigieren.

⁴⁾ Eine ausführliche Darstellung der Versuchsergebnisse findet sich in der Dissertation von MAX BRÄUTIGAM, Hannover 1926.

⁵⁾ Vgl. z. B. G. STAUB, Diss., Zürich 1890; R. SCHOLZ, *Wiedemanns Ann.* **45** (1892), 199; VARALI-THEVENET, *Il nuovo cimento* **4** (1902), 188.

greifen. Bei Legierungen hatte sich im hiesigen Laboratorium eine von H. HERSCHKOWITSCH auf Vorschlag von W. OSTWALD zuerst verwendete¹⁾ mit Brom gesättigte 33%ige Kaliumbromidlösung vielfach bewährt; sie schien auch für den vorliegenden Zweck besonders geeignet, da sie frei von Schwermetallen, insbesondere Eisen, ist, deren Trennung von Indium Schwierigkeiten bereitet. Vorversuche ergaben, daß sich die Chloride schnell, Metallschnitzel innerhalb einiger Stunden lösten.

1. Erprobung des Verfahrens; die Bildungswärme von ZnCl_2 .

Zur Erprobung der Methodik wurde zunächst die Bildungswärme von ZnCl_2 aus Metall und Chlorgas neu bestimmt.

Dabei wurde so vorgegangen, daß man zunächst die Lösungswärmen der Komponenten — Metall und Chlorgas — dann die des Chlorids in HERSCHKOWITSCH'scher Lösung maß.²⁾ Ist L_M die Lösungswärme des Metalls, L_{Cl} die des Chlorgases, $L_{Verb.}$ die des Chlorids, so gilt für B , die gesuchte Bildungswärme des Chlorids aus Metall und freiem Halogen: $B = L_M + L_{Cl} - L_{Verb.}$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist, daß man nach der Lösung der beiden Komponenten und der Verbindung zu gleichen Endzuständen kommt. Um dies zu erreichen, mußte man zum Lösungsmittel Zusätze geben: entweder beim Metall eine äquivalente Menge KCl , oder beim Chlorgas eine entsprechende Menge ZnBr_2 ³⁾, und beim Chlorid KBr .⁴⁾ Ferner ergab die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Chlorgas auf die mit Brom gesättigte HERSCHKOWITSCH'sche Lösung das entstehende Brom sich nicht auflöste, sondern in Tropfen zu Boden sank. Dementsprechend war L_{Cl} um die Lösungswärme des flüssigen Broms zu vergrößern.

Es galt demnach folgende Lösungswärmen zu messen:

- a) eines Metalls,
- b) eines hygroskopischen Salzes,
- c) einer Flüssigkeit,
- d) eines Gases.

¹⁾ *Z. phys. Chem.* 27 (1898), 153.

²⁾ Die dabei stattfindenden Vorgänge formelmäßig darzustellen, ist kaum möglich, da man über die in so konzentrierten Lösungen entstehenden Komplexe keine Aussage machen kann.

³⁾ Indem man vor der Messung eine entsprechende Menge Metall löste und erneut mit Brom sättigte.

⁴⁾ Um die Konzentration an K-Salz in allen Fällen gleich zu halten; in Anbetracht des sehr großen Gehalts der Lösung an Kaliumbromid dürfte der Zusatz wenig ausmachen.

Dabei war noch zu berücksichtigen, daß der Reaktionsraum des Calorimeters nach Möglichkeit geschlossen gehalten werden mußte, damit nicht durch Bromverluste unkontrollierbare Fehler entstanden.

Die Durchführung der Messungen. Das Eiscalorimeter war von Herrn Professor J. PRECHT, Hannover, dem Institut freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden.¹⁾ Es befand sich in üblicher Weise in einem Akkumulatorengläse, das mit destilliertem Wasser und reinem Eis gefüllt war und in einem Zinkkasten mit Deckeleinsatz allseitig mit feinzerstoßenem Eis umgeben werden konnte. Das Ganze stand in einem Eisschrank; durch einen Schlitten konnte der gefüllte Kasten zum Nachgeben von Eis und Einsetzen von Meßröhrchen aus dem Eisspinde auf einen abnehmbaren Vorbau gefahren werden.

Die eingesogenen bzw. herausgedrückten Hg-Mengen wurden gewogen. Man erreichte im allgemeinen, daß sich die Gänge zwischen +1 mg und +4 mg pro Viertelstunde bewegten. Als Gangkonstanz wurde betrachtet, wenn vor der Messung mindestens 4 Gangbestimmungen um nicht mehr als $\pm 0,3$ mg von dem Mittelwert abwichen; die Reaktion wurde als beendet angesehen, wenn 3 Wägungen den alten Gangwert ergaben.

Zur Berechnung der Wärmetönung aus den eingesogenen Quecksilbermengen diente der von E. GRIFFITHS²⁾ experimentell gefundene Wert 15,486 mg/cal.

Die Lösungswärme von Metallen, Salzen und Flüssigkeiten bestimmte man so, daß man die Substanz in einem Gefäß mit dünnem Boden ins Calorimeter gefäß brachte und nach erfolgtem Temperatúrausgleich den Boden an einem im Calorimeter befindlichen Glas- oder Metaldorn durchstieß. Soweit es sich um Lösungsmittel handelt, die während der Messung in einem offenen Gefäß unverändert bleiben, kann man hierbei ganz ähnlich verfahren, wie es von W. BILTZ und C. MESSERKNECHT³⁾ beschrieben ist; in dieser Weise wurden die Lösungswärmen der Ammoniakate gemessen.⁴⁾

Für die Messungen mit HERSCHKOWITSCH'scher Lösung benutzte man eine Anordnung, die der von W. BILTZ und C. HAASE⁵⁾ angegebenen ähnlich war. Das mit der Substanz gewogene Röhrchen war an einen beweglichen Glasstab, der mit einem Konusschliff in einer Verschlußkappe festsaß, angeschmolzen und befand sich in einem mit seitlichen Öffnungen versehenen Platinbecherchen, dessen Boden den zum Zerstoßen erforderlichen Dorn enthielt. Nach der Messung wurden die im Becherchen gesammelten Splitter und der Glasstab zurückgewogen und so die Einwäge ermittelt.

Gerührt wurde alle Viertelstunden durch mehrmaliges Heben und Senken des Einsatzröhrchens bzw. des Platinbecherchens, das zu diesem Zweck mit einem Bügel an einem Haken des Glasstabes aufgehängt war; die Löcher des Becherchens bewirkten dabei eine gute Durchmischung. Sonderversuche zeigten, daß diese Art des Rührens einen nachweisbaren calorimetrischen Effekt nicht hervorrief.

¹⁾ Es handelt sich um das seinerzeit für die Messungen am Radium verwendete Instrument; vgl. J. PRECHT, *Ann. d. Phys.* [4] 21 (1906), 595.

²⁾ *Proc. Phys. Soc. London* 26 (1913), 1.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 148 (1925), 166.

⁴⁾ Vgl. die übernächste Abhandlung.

⁵⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 129 (1923), 148.

Zur Bestimmung der Lösungswärme von Chlor wurde eine volumetrisch gemessene Menge direkt in die im Calorimeter befindliche Brom-Bromkaliumlösung eingeleitet. Das Gas wurde aus einer geeichten Bürette von 50 cm³ Inhalt, die sich in einem mit Wasser gefüllten Standzylinder befand, durch eine Kapillare dadurch in sehr langsamen Strome in das Lösungsmittel gedrückt, daß aus einem Tropftrichter Schwefelsäure, die mit Chlorgas gesättigt war, langsam in das mit der Bürette verbundene weitere Rohr tropfte (Fig. 1). Das Ende der Kapillare war etwas erweitert und abgeschrägt; darüber befand sich eine Glasglocke, die an der der Schrägöffnung entgegengesetzten Seite ein kleines Loch hatte. So wurde erreicht, daß das aus der Öffnung austretende Gas, sofern es nicht sofort ab-

sorbiert wurde, sich unter der Glocke sammelte und erst dann, wenn sich eine größere Menge angesammelt hatte, in kleinen Bläschen durch das seitliche Loch austrat. Ein Dreiweghahn in der capillaren Leitung diente dazu, Bürette und Capillare mit Chlor zu füllen.

Gerührt wurde nach Beendigung des Einleitens durch mehrfaches Heben und Senken des Einsatzrohres.

Vorversuche zeigten, daß beim langsamen Einleiten von Chlorgas in HERSCHKOWITSCH'sche Lösung die Reaktion an der Öffnung der Capillare vor sich ging und aus der Glocke Gas nicht austrat; das gebildete Brom sank in Tröpfchen zu Boden.

Zur Prüfung der Reinheit des verwendeten Bombenchlors leitete man mit der beschriebenen Apparatur eine volumetrisch gemessene Gasmenge in Kaliumjodidlösung und titrierte das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung; man fand einen Chlorgehalt von 99,4 bzw. 100,0%.

Die Bildungswärme des Zinkchlorids. Die Ergebnisse der Messungen, soweit sie ZnCl₂ betreffen, enthält Tabelle 1.

Verwendet wurde Zink „Kahlbaum“. Tabelle 1 und Fig. 2 zeigen, daß sich die Werte für die Lösungswärme des Metalls als abhängig von der Konzentration erwiesen.¹⁾ Der Zusatz von KCl setzte den Betrag der Lösungswärmen herab, ein Zeichen, daß die Bildung der Chlor-Bromkomplexe des Zinks einen geringeren Wärmebetrag liefert als die der reinen Bromkomplexe.

¹⁾ Ähnliches beobachteten W. BILTZ und C. HAASE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 129 (1923), 152, bei Cd und Sb; W. BILTZ und H. PIEPER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 134 (1924), 28, bei Cu₂Zn₃.

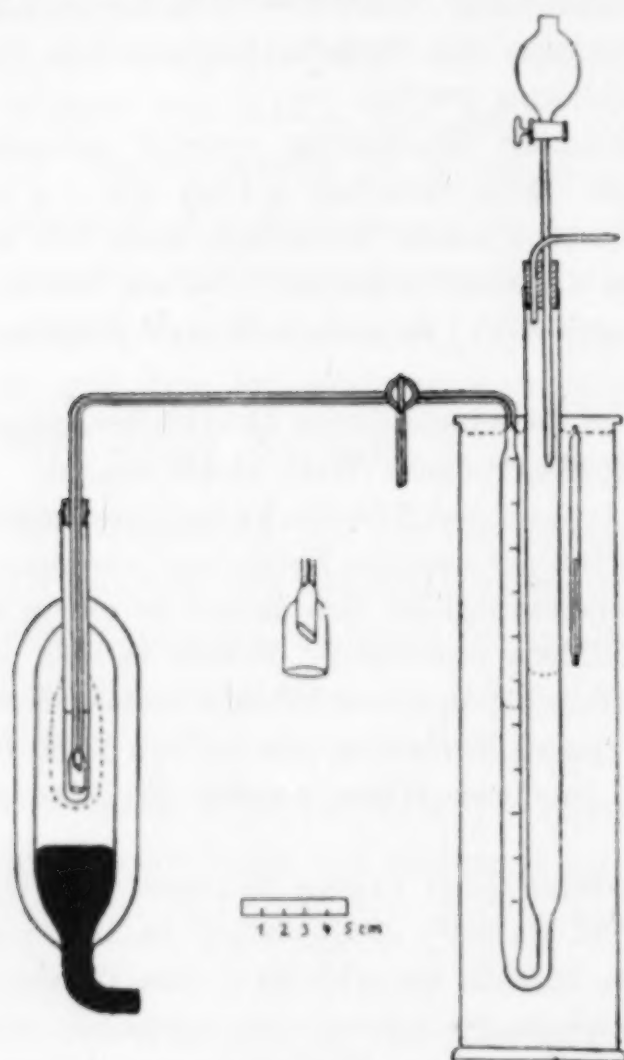


Fig. 1.

Tabelle 1.
Lösungswärmen (Zinkchlorid).

Gelöster Stoff	Menge g	Zusatz zum Lösungsmittel	Dauer der Reaktion		eingesogenes Hg mg	Molekulare Lösungswärme Cal
			Std.	Min.		
Zn	0,0502	—	0	45	1140	96,5
	0,0489	—	1	35	1115	96,2
	0,0987	—	0	45	2221	95,0
	0,0980	—	1	30	2200	94,8
	0,1998	—	1	—	4432	93,6
	0,2002	—	1	—	4434	93,5
	0,1996	2 KCl	0	45	4348	92,2
	0,1988	„	2	—	4330	91,9 ₅
	0,1006	„	1	30	2224	93,7
	0,1579	„	2	15	3469	92,7 ₅
ZnCl ₂	0,3202	2 KBr	1	30	433	11,9
	0,3132	„	1	—	417	11,7
Cl ₂	0,1064	—	1	45	415	8,9 ¹⁾ 2)
	0,1039	—	1	15	400	8,8
	0,0937	ZnBr ₂	1	15	344	8,3
	0,1037	„	1	15	373	8,2
Br ₂	0,2970	0,7 g gesätt. KBr-Lösg.	0	45	30	0,5 ¹⁾
	0,4586	„	1	—	50	0,6

Die Darstellung des Chlorids erfolgte aus Metall und Chlor. Das zur Aufnahme der Substanz für die Messung bestimmte Röhrchen war an die zur Darstellung benutzte Glasapparatur angeschmolzen; nachdem das Chlorid im CO₂-Strome eindestilliert war, schmolz man das Röhrchen zu und setzte es an den Glasstab an.

Die gefundenen Werte für Chlor sind korrigiert um die Wärmemenge, die durch das eingeleitete Gas direkt überführt wurde; die Korrektur betrug im Höchsfalle 0,09 Cal.

Auch bei der Einwirkung von Chlor machte sich die Bildung der chlorhaltigen Komplexe des Zinks in den Lösungswärmen bemerkbar; diese wurden durch die Gegenwart äquivalenter Zinkbromidmengen um den gleichen Betrag herabgesetzt wie die des Metalls durch die Gegenwart von KCl.

Lösungswärme
Cal.

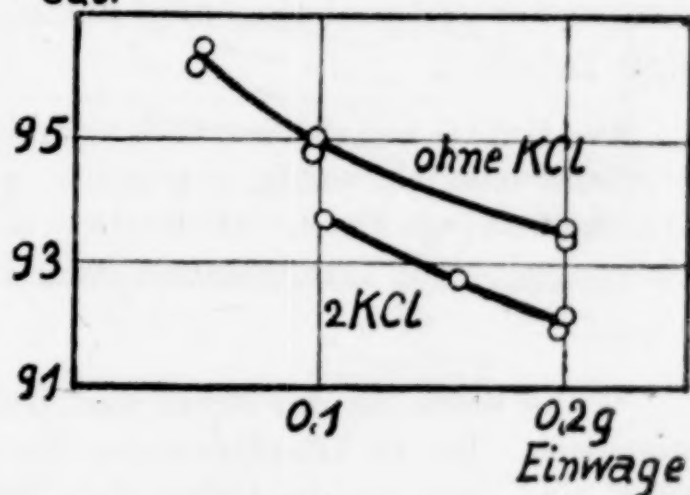


Fig. 2.

¹⁾ Äquivalentlösungswärmen.

²⁾ Korrigiert für die Wärmemenge, die das eingeleitete Chlorgas direkt überführte.

Die Lösungswärme des Broms ist klein und hat nur die Bedeutung einer Korrekturgröße.

Aus den angegebenen Werten ergibt sich gemäß S. 226 die Bildungswärme des Zinkchlorids aus Metall und Chlorgas bei 0° zu:

$$\begin{array}{l} \text{I } B_{\text{ZnCl}_2} = 92,8^1) + (17,7 + 1,1) - 11,9 = 99,7 \\ \text{II } \quad \quad = 92,9 \quad + (17,7 + 1,1) - 11,7 = 100,0 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{I} \\ \text{II} \end{array}} \right\} 99,8 \pm 0,15 \text{ Cal.}$$

In der Literatur finden sich ältere Angaben von THOMSEN²⁾ (97,21 Cal.) und von BERTHELOT³⁾ (97,4 Cal.). Nach einer neueren Bestimmung von T. W. RICHARDS und TH. THORVALDSON⁴⁾ ist jedoch die Lösungswärme in verdünnter HCl 36,32 Cal. gegenüber 34,21, die THOMSEN fand. Unter Benutzung dieses Wertes ergibt sich — mit dem inzwischen im hiesigen Laboratorium ermittelten Wert von 15,30 Cal. für die Lösungswärme des ZnCl₂⁵⁾ — 99,6 Cal. für die Bildungswärme des ZnCl₂ für 20°; für 0° berechnet sich 99,7 Cal.

Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem unsrigen überein. Die Brauchbarkeit des Verfahrens war somit sichergestellt.

2. Die Bildungswärmen der Indiumchloride.

Nach diesen Vorversuchen machte die Bestimmung der Bildungswärmen der Indiumhalogenide keine Schwierigkeiten. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Das Metall war elektrolytisch⁶⁾ dargestellt. Seine Lösungswärme erwies sich erfreulicherweise als wenig empfindlich gegen Konzentrationsänderungen und Chloridzusätze (vgl. Fig. 3). KCl setzte — im Gegensatz zu den beim Zn gemachten Erfahrungen — die Lösungswärme etwas herauf.

¹⁾ Die Werte für das Metall sind, den Chloridmengen entsprechend, Fig. 2 entnommen. Da die Lösungswärmen des Metalls bei Gegenwart von KCl eingesetzt sind, war die des Chlors ohne ZnBr₂-Zusatz anzuwenden. Man erhält die gleiche Bildungswärme, wenn man den Wert für das Metall in reiner HERSCHKOWITSCH'scher Lösung und den des Chlors bei Gegenwart von ZnBr₂ einsetzt.

²⁾ *Journ. prakt. Chem.* [2] 11 (1875), 410.

³⁾ *Ann. Chim. Phys.* [5] 4 (1875), 189.

⁴⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 44 (1922), 1051.

⁵⁾ Vgl. C. MESSERKNECHT, Diss. Hannover 1924; THOMSEN hatte fast den gleichen Wert (15,63) erhalten.

⁶⁾ Vgl. W. KLEMM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 152 (1926), 253; dort auch Angaben über die Reinigung des Indiums.

Tabelle 2.
Lösungswärmen (Indiumhalogenide).

Gelöster Stoff	Menge g	Zusatz zum Lösungsmittel	Dauer der Reaktion		eingesogenes Hg mg	Molekulare Lösungswärme Cal
			Std.	Min.		
In	0,1019	—	2	15	1592	115,9
	0,2052	—	3	45	3191	115,6
	0,1000	3 KCl	1	30	1578	116,9
	0,1940	„	5	15	3047	116,4
	0,1003	1 KCl	2	—	1575	116,4
	0,1921	„	3	30	3004	115,9
InCl	0,1515	1 KBr	3	15	1263	80,9
	0,1357	„	2	15	1136	81,2
InCl ₂	0,1811	2 KBr	2	15	733	48,5
	0,1831	„	1	45	739	48,4
InCl ₃	0,2218	3 KBr	0	30	254	16,4
	0,3474	„	0	45	395	16,2
Cl ₂	0,1085	InBr ₃	1	15	435	9,1 ¹⁾
	0,1060	„	1	15	421	9,0

Ganz entsprechend war die Lösungswärme von Chlorgas in InBr₃-haltiger Brom-Bromkaliumlösung größer als in In-freien Lösungen. Bei Zugabe von wechselnden Mengen KCl war der Anstieg der Lösungswärme des Metalls, wie Versuche mit 1 und 3 Mol KCl zeigten, der Chloridmenge proportional.

Zum Einbringen der Chloride in die Meßröhrchen ließ sich die beim ZnCl₂ benutzte Arbeitsweise nicht anwenden, da Monochlorid in einer Hartglasapparatur,

Trichlorid im Quarzgerät dargestellt wurde; Dichlorid synthetisierte man in einem Hartglasrohr.²⁾ Deshalb gab man das Trichlorid schnell in das sorgfältig getrocknete Substanzrohr, durch das trockene Kohlensäure geleitet wurde, und schmolz sofort ab. Die Röhrchen mit Dichlorid wurden zerschnitten, zertrümmert und Glas- und Chloridstücke zusammen in das Substanzröhrchen gebracht. Das nur mäßig feuchtigkeitsempfindliche Monochlorid wurde nach dem Zertrümmern des Glasrohres losgelöst und eingefüllt. Es enthielt, soweit sichtbar, nur die gelbe Form.

¹⁾ Äquivalentlösungswärmen; korrigiert, vgl. S. 229, Anm. 2.

²⁾ Vgl. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 253; dort auch Analysen.

Lösungswärme
Cal.

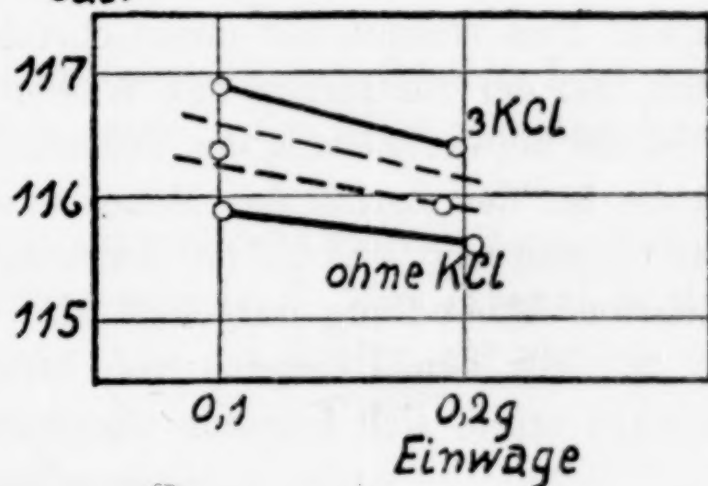


Fig. 3.

Nach der S. 226 angegebenen Gleichung ergeben sich demnach die Bildungswärmen der festen Indiumchloride aus Metall und gasförmigem Chlor bei 0°:

$$\text{InCl: } 44,6 \pm 0,1 \text{ Cal.}$$

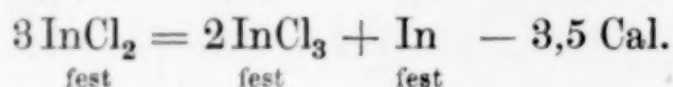
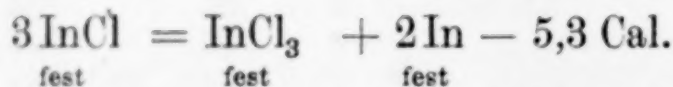
$$\text{InCl}_2: 86,8_5 \pm 0,05 \text{ Cal.}$$

$$\text{InCl}_3: 128,5 \pm 0,1 \text{ Cal.}$$

Die angegebenen Fehlergrenzen sind die der calorimetrischen Messung. Freilich ist die Unsicherheit, die durch die Frage nach der Reinheit des Indiums und der Definiertheit der Präparate bedingt ist, sicher etwas größer.

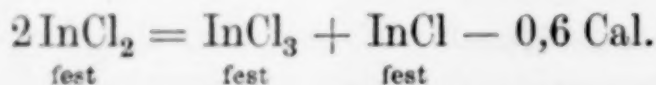
B. Die Ergebnisse.

1. Aus den gemessenen Bildungswärmen ergeben sich folgende Gleichungen:



Demgemäß sind nur sehr geringe Wärmemengen notwendig, um die niederen Chloride in Metall und Trichlorid zu zerlegen. Dies stimmt mit ihrem chemischen Verhalten überein, denn schon bei der Berührung mit Wasser zerfallen sie in diesem Sinne; es ist die bei der Lösung des Trichlorids freiwerdende Energie größer als die für den Zerfall des Mono- bzw. Dichlorids aufzuwendende.¹⁾ Das Gleiche zeigt sich bei der Ammoniak-anlagerung, wie in der übernächsten Abhandlung dargelegt wird.

2. Für den Übergang von Dichlorid in Mono- und Trichlorid ergibt sich folgende Gleichung:



Diese geringe zur Spaltung erforderliche Wärmemenge macht es verständlich, daß InCl_2 inkongruent schmilzt, offenbar unter Dissoziation in Mono- und Trichlorid.²⁾

3. Über die bei der stufenweisen Absättigung freiwerdenden Wärmemengen wird W. BILTZ demnächst im Zusammenhange berichten.

¹⁾ Die Lösungswärme des Trichlorids in 9,2%iger Salzsäure beträgt 16,9 Cal. (vgl. übernächste Abhandlung); der Wert für reines Wasser dürfte ähnlich sein.

²⁾ Vgl. W. KLEMM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 260.

4. Betrachtet man die Bildungswärmen der Chloride bei einer Anordnung nach dem periodischen System, so zeigt sich, daß sich die erhaltenen Werte für die Indiumhalogenide gut einordnen.

Tabelle 3.

Bildungswärmen der gesättigten Chloride der Nebengruppen.¹⁾

CuCl	ZnCl ₂	GaCl ₃	GeCl ₄	
32,9	97,2	—	—	
AgCl	CdCl ₂	InCl ₃	SnCl ₄ ^{a.}	SbCl ₅ ^{a.}
30,4 ²⁾	93,2	128,5	127,2	104,9
AuCl	HgCl ₂	TlCl ₃	PbCl ₄	
5,8	53,2 ³⁾	80,8 ⁴⁾	—	

Man ersieht aus Tabelle 3 den Abfall der Bildungswärmen in den Vertikalen⁵⁾; dabei ist die Differenz zwischen der ersten und zweiten Horizontalen gering, von der zweiten zur dritten erheblich größer.⁶⁾ In den Horizontalen findet ein Anwachsen der Bildungswärme bis zur dritten Gruppe statt, dann durchschreiten diese ein Maximum. Diesem Verlauf paßt sich der Wert für InCl₃ in jeder Weise an.

Zur Prüfung des Wertes für InCl₂ scheint der Vergleich einiger Dichloride geeignet:

CdCl ₂	InCl ₂	SnCl ₂
93,2	86,8	80,8

Entsprechend der Stellung im periodischen System liegt auch die Bildungswärme von InCl₂ fast genau in der Mitte zwischen denen seiner Nachbarn.

Tabelle 4 enthält die Bildungswärmen der Chloride, deren Wertigkeit gleich der Gruppenzahl minus zwei ist.⁷⁾ Man erkennt in den Horizontalen ein starkes Ansteigen von der dritten zur vierten, ein

¹⁾ Soweit nichts bemerkt, nach THOMSEN.

²⁾ Nach BRAUNE und KOREF.

³⁾ Nach NERNST.

⁴⁾ Nach THOMAS.

⁵⁾ Im Gegensatz hierzu steigen die Werte für die Chloride der Hauptgruppen in den Vertikalen ziemlich regelmäßig an.

⁶⁾ Auch in dieser Beziehung steht also die Ag-Sn-Horizontale nicht in der Mitte zwischen der Cu- und Au-Reihe, wie dies auch in vielen anderen Eigenschaften der Fall ist; vgl. W. KLEMM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 302; ferner ist nach H. G. GRIMM und A. SOMMERFELD, *Z. Phys.* **36** (1926), 48, der Elektronenaufbau von Cu und Au anders als der von Ag.

⁷⁾ H. G. GRIMM und A. SOMMERFELD, *Z. Phys.* **36** (1926), 40, weisen darauf hin, daß nach STONER diese Wertigkeit einem ausgezeichneten Zustand des Elektronengebäudes des Kations entspricht.

Tabelle 4.

Bildungswärmen der ungesättigten Chloride.¹⁾

	GeCl ₂	AsCl _{3a}
	—	71,4
InCl	SnCl ₂	SbCl ₃
44,6	80,8	91,4
TlCl	PbCl ₂	BiCl ₃
48,6	85,7 ²⁾	90,6

geringeres von der vierten zur fünften Gruppe, wobei sich InCl vollkommen einfügt. Von der In- zur Tl-Horizontalen ist in der dritten und vierten Gruppe ein schwacher Anstieg zu bemerken, während die Bildungswärmen von SbCl₃ und BiCl₃ annähernd gleich sind.

Herrn Professor Dr. W. BILTZ danken wir für sein großes Interesse und die Unterstützung durch die Mittel seines Instituts, Herrn Professor Dr. J. PRECHT für die Überlassung des Eis calorimeters.

¹⁾ Soweit nichts bemerkt, nach THOMSEN.

²⁾ Nach BRAUNE und KOREF.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1927.

Über Molekular- und Atomvolumina. XV.¹⁾Messungen an Indiumhalogeniden. III.²⁾

Die Dichten der festen Indiumtrihalogenide.

VON WILHELM KLEMM.

Mit einer Figur im Text.

Die Untersuchung der Leitfähigkeiten und Dichten der geschmolzenen Indiumtrihalogenide hatte zu der Auffassung geführt, daß der Dissoziationsgrad vom Chlorid über das Bromid zum Jodid stark abnimmt. Es fragte sich, ob im festen Aggregatzustande sich ebenso wie bei den Schmelzen ein allmählicher Übergang von der Ionen- zur Molekülform nachweisen ließ, oder ob eine sprunghafte Änderung vorliegt, wie sie im allgemeinen bei festen Stoffen häufiger ist.³⁾

1. Dichtebestimmungen an den festen Salzen entschieden die Frage dahin, daß nach den Molekularräumen eine charakteristische Zusammengehörigkeit von Chlorid und Bromid besteht, während das Jodid abseits steht. In Fig. 1 sind nach einem Vorschlage von W. BILTZ⁴⁾ die Molekularvolumina der drei Trihalogenide denen der entsprechenden Kaliumhalogenide zugeordnet; eine Linearbeziehung besteht nicht; die Dehnung vom Chlorid zum Bromid entspricht der

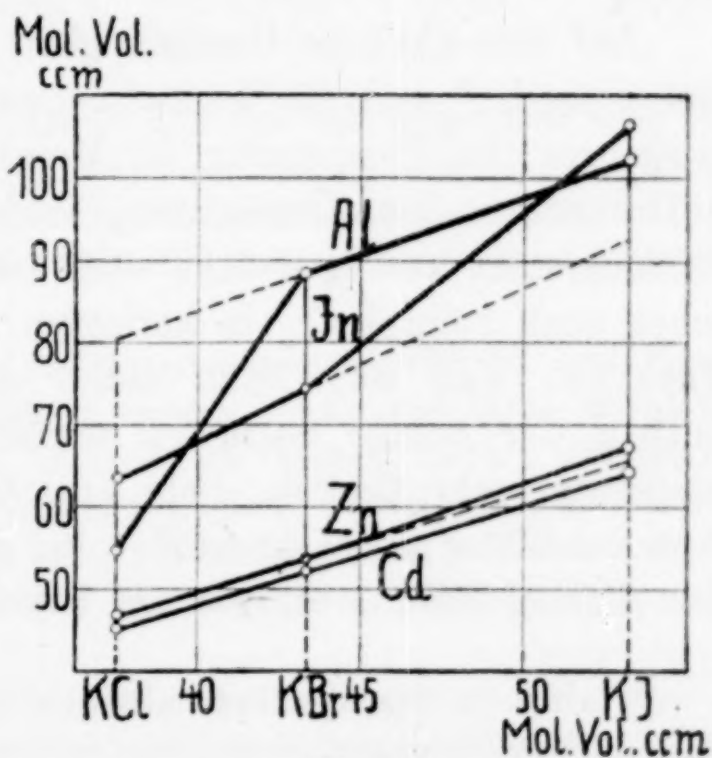


Fig. 1.

¹⁾ XIV: W. KLEMM u. L. KLEMM, Über die Molekularvolumina der methylierten Harnsäuren, vgl. *Ann.* 453 (1927), 279.

²⁾ II: vgl. W. KLEMM u. M. BRÄUTIGAM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 163 (1927), 225.

³⁾ Vgl. W. KLEMM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 152 (1926), 309.

⁴⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 115 (1921), 241; 117 (1921), 84.

der entsprechenden Cadmiumsalze, bei denen die Linearbeziehung gut erfüllt ist; der Wert für Indiumtrijodid ist um etwa 14 cm^3 größer, als sich bei Annahme linearer Zugehörigkeit aus den Chlorid- und Bromidwerten berechnen würde.¹⁾ Daraus ist zu schließen, daß InCl_3 und InBr_3 im festen Zustande aus Ionen aufgebaut sind,²⁾ während InJ_3 aus Molekülen besteht.³⁾ Es sei hier an die Verhältnisse bei den festen Aluminiumhalogeniden erinnert, bei denen das Chlorid (Ionengitter) gegenüber dem Bromid und Jodid (Molekül-gitter) ein zu kleines Molvolumen aufweist.⁴⁾

2. Mit diesem Ergebnis scheinen die Schmelzpunkte zunächst nicht im Einklang zu stehen. Gemäß der allgemeinen Regel, daß salzartige Stoffe — mit geringem Molvolumen — hoch, Molekül-gitter — von großer Raumbeanspruchung — niedrig schmelzen, hätte man erwarten sollen, daß die Schmelzpunkte des Chlorids und des Bromids bei nicht sehr verschiedenen hohen Temperaturen, der des Jodids erheblich tiefer läge. Dies ist jedoch nicht der Fall; die Schmelz-temperaturen fallen vielmehr vom Chlorid (586°) über das Bromid (436°) zum Jodid (210°) ziemlich regelmäßig ab.

Auf eine ähnliche Unstimmigkeit habe ich beim AlCl_3 aufmerksam gemacht⁵⁾ und die Vermutung ausgesprochen, daß sich hier bei Steigerung der Temperatur der Molekülzustand der Schmelze durch Auflockerung des Ionengitters vorbildet und daß dadurch der Schmelzpunkt herabgedrückt wird. Man kann annehmen, daß ähnliches auch beim InCl_3 in geringem und beim InBr_3 in stärkerem Maße der Fall ist. Nach dieser Auffassung wäre demnach der Aufbau der beiden Salze im festen Zustande wohl bei Zimmer-temperatur sehr ähnlich, nicht aber bei höheren Temperaturen, weil dann das Gitter gelockert wird — bei dem in der Schmelze nur mäßig dissoziierten Bromid stärker als bei dem sehr viel besser leitenden

¹⁾ Auch bei den den Indiumhalogeniden nahestehenden Zinkhalogeniden ist die Linearbeziehung nicht ganz erfüllt; auch hier besitzt das Jodid ein etwas zu großes Molekularvolumen.

²⁾ Allerdings dürfte es sich, ähnlich wie bei den Cadmiumhalogeniden, nicht um „Koordinations“- , sondern um „Schichtengitter“ handeln, vgl. F. HUND, *Z. f. Phys.* 34 (1925), 848.

³⁾ Für die geschmolzenen Indiumtrihalogenide beim Schmelzpunkt, der allerdings als Vergleichspunkt theoretisch wenig begründet ist, ist die Linearbeziehung erfüllt; die Siedepunkte sind noch nicht bestimmt.

⁴⁾ W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 121 (1922), 262.

⁵⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 152 (1926), 310.

Chlorid¹⁾. Versuche, die Richtigkeit dieser Auffassung beim AlCl_3 zu prüfen, sind im Gange.

3. Einen Überblick über die Eigenschaften der Trihalogenide und verwandter Stoffe gibt Tabelle 1.

Tabelle 1.

Vergleich der Indiumtrihalogenide mit verwandten Stoffen.²⁾

	Schmelzpunkt in °	Siedepunkt in °	Äquival. ³⁾ Leitvermög. der Schmelze	Temperatur- koeff. ⁴⁾ des Leit- vermögens	Aus- dehnungs- ⁵⁾ koeff. $\cdot 10^{-5}$	$\frac{MV_{\text{fest}}}{MV_{\text{flüssig}}}$ ⁶⁾
LaCl_3	860	~ 1400	29,0	0,085	16	0,83
ScCl_3	940	subl. ~ 900	15	0,1 (?)	—	0,70
InCl_3	586	„ ~ 550	14,7	-0,017	100	0,62
InBr_3	436	„ ~ 430	6,4	-0,001	50	0,65
AlCl_3	194	„ 183	$15 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	190	0,54
InJ_3	210	~ 500	2,3	0,013	40	0,82
AlJ_3	191	382	$50 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	80	0,81

¹⁾ Man findet eine ähnliche Depression des Schmelzpunktes auch beim CdJ_2 , das erheblich tiefer schmilzt (381°) als das Chlorid und das Bromid (564° bzw. 585°), während aus der Gültigkeit der Linearbeziehung zu schließen ist, daß sich der Aufbau der festen Salze bei Zimmertemperatur nicht wesentlich voneinander unterscheidet.

Interessant ist es, daß das niedrig schmelzende Jodid in zwei Formen vorkommt, von denen die eine isoliert werden konnte und ihrem Dichtewert nach die Linearbeziehung erfüllt, während die andere, noch nicht rein dargestellte, erheblich weiträumiger sein muß; vgl. E. COHEN und A. L. TH. MOESVELD, *Z. phys. Chem.* **94** (1920), 471. Scheinbar gibt es festes CdJ_2 , sowohl als Schichtengitter, wie auch in einer den Molekülgittern nahestehenden Form.

²⁾ Die Zahlenangaben sind den Zusammenstellungen von W. BILTZ und W. KLEMM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 267 bzw. W. KLEMM, ebenda 295 entnommen.

³⁾ Beim Schmelzpunkt.

⁴⁾ „Absoluter“ Koeffizient entsprechend dem Wert a der Formel

$$a = \frac{\frac{\mu_2}{n} - \frac{\mu_1}{n}}{t_2 - t_1}.$$

⁵⁾ Entsprechend dem Wert α der Formel $v_t = v_s(1 + \alpha(t - t_s))$; v_s = Volumen beim Schmelzpunkt (t_s).

⁶⁾ Vgl. W. KLEMM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 312.

Auf Grund dieser Eigenschaften läßt sich der Molekularzustand wie folgt beurteilen:

	fest	flüssig	gasförmig	Übergang Ionen-Moleküle
LaCl ₃ . . .	Ionen ¹⁾	wesentlich Ionen	Moleküle	beim Verdampfen
ScCl ₃ . . .		zum Teil Ionen		z. gr. Teil schon in der Schmelze
InCl ₃ . . .				
InBr ₃ . . .				
AlCl ₃ . . .		Moleküle		beim Schmelzen
InJ ₃ . . .	Moleküle	im wes. Moleküle		—
AlJ ₃ . . .		Moleküle		—

Man erkennt den allmählichen Übergang von den typischen Ionen- zu den Molekülbildnern an dem Abfall der Schmelz- und Siedepunkte, sowie namentlich an den Leitfähigkeiten; die Übergangsglieder zeichnen sich durch ihre Fähigkeit, zu sublimieren, sehr kleine, bzw. negative Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, auffällig große Ausdehnungskoeffizienten und geringe Werte für den Quotienten $\frac{MV_{\text{fest}}}{MV_{\text{flüssig}}}$ aus. Dieser letztere enthält auch die zur Beurteilung des festen Aggregatzustandes notwendige Aussage über das Molvolumen im festen Zustande, das sonst nur bei einer Anordnung nach dem periodischen System beurteilt werden kann.²⁾

Experimentelles.

Die Dichte von InCl₃ (sublimiertes Präparat) ließ sich mit Petroleum als Sperrflüssigkeit auf die im hiesigen Laboratorium übliche Weise messen.³⁾

1,5866 g verdr. 0,3673 g Petr. (d_4^{25} 0,8018) $d_4^{25} = 3,46^4)$ $MV = 63,9$.

Nach A. THIEL⁵⁾ löst sich InJ₃ in organischen Lösungsmitteln. Man benutzte daher nach einem Vorschlage von W. BILTZ⁶⁾ für das Bromid und Jodid Quecksilber als Pyknometerflüssigkeit und bediente sich eines von E. BIRK⁷⁾ vorgeschlagenen Hochvakuumverfahrens.

¹⁾ Wieweit es sich dabei um „Koordinationsgitter“ oder um als Übergangsstufe zu den „Molekülgittern“ aufzufassende „Schichtengitter“ handelt, läßt sich nicht mit Sicherheit angeben.

²⁾ Vgl. dazu W. KLEMM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 296, 308.

³⁾ Vgl. W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **121** (1922), 259.

⁴⁾ Eine orientierende Bestimmung mit CO₂ als Sperrgas von A. THIEL, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 317 hatte 4,0 ergeben.

⁵⁾ *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 315.

⁶⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **121** (1922), 257.

⁷⁾ Vgl. W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **150** (1925), 11; benutzt wurde ein Gerät mit Einfülltubus.

Die zugeschmolzenen Röhren mit Schmelze wurden beiderseits geöffnet, schnell in das gut getrocknete und gewogene Pyknometer gebracht, dieses verschlossen, sofort gewogen und hoch evakuiert. Nach beendeter Messung wurde Menge und Dichte des Röhrens bestimmt.

Es bestand die Befürchtung, daß das Hg nicht alle Ritzen ausfüllen und daß im Innern Lunker ohne Sperrflüssigkeit zurückbleiben würden. Man überzeugte sich jedoch in einem Sonderversuch mit geschmolzenem KCl, das in gleicher Weise behandelt war, daß man einen nur um wenige Zehntel Prozente zu niedrigen Dichtewert erhielt. Diese Genauigkeit schien ausreichend. Der Augenschein lehrte, daß alle sichtbaren Lunker mit Hg ausgefüllt waren.

	Einwage in g	Verdr. Hg	d_4^{25}	MV
InBr ₃ . . .	0,7300	2,071	4,77	74,3
InJ ₃ . . .	1,1262	3,273	4,66	106,4

Herrn Professor Dr. W. BILTZ sei für sein großes Interesse aufrichtiger Dank ausgesprochen.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1927.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. XL.¹⁾**Messungen an Indiumhalogeniden. IV.²⁾****Die Ammoniakate der Indiumhalogenide.**

Von WILHELM KLEMM.

Mit 7 Figuren im Text.

Für die kristallisierten Indiumtrihalogenide konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß das Chlorid und das Bromid aus Ionen, das Jodid aus Molekülen aufgebaut ist.³⁾ Als Beitrag zu der Frage, wie sich die Gitterkonstitution der Salze in ihren Additionsverbindungen auswirkt, schien daher das Studium der Indiumtrihalogenid-ammoniakate ratsam. Die experimentellen Ergebnisse einer in dieser Richtung angestellten Untersuchung seien nachstehend mitgeteilt; ihre Auswertung soll an anderer Stelle an Hand weiteren Versuchsmaterials erfolgen.

Anschließend wird über das Verhalten des Indiummonochlorids gegen NH_3 berichtet; anhangsweise ist eine näherungsweise Ermittlung der Bildungswärmen der Indiumtrihalogenide mitgeteilt.

A. Trihalogenide.

Die Feststellung der im Gleichgewicht beständigen Ammoniakate der Indiumhalogenide erfolgte durch isothermen Abbau im Tensi-eudiometer (1), während die Bildungswärmen zumeist calorimetrisch ermittelt wurden (4), da eine Reihe von Störungen (3) die thermodynamische Auswertung der Tensionskurven (2) erschwerte bzw. unmöglich machte. Nur bei den höchsten Ammoniakaten, deren Ammoniakdrucke bei Zimmertemperatur sehr groß sind, wurden die Teilbildungswärmen thermodynamisch berechnet.

1. Isothermer Abbau. Die Präparate lagen als feinkristalline Sublimate (InCl_3 , InBr_3) bzw. geschmolzene Brocken (InJ_3) in zu-

¹⁾ XXXIX: W. KLEMM u. M. BRÄUTIGAM, Die Bildungswärmen der Indiumchloride, vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 163 (1927), 225.

²⁾ III: vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 163 (1927), 235.

³⁾ Vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 163 (1927), 236.

geschmolzenen Röhrchen vor. Die Pulver wurden durch einen seitlichen Ansatz in das gut getrocknete Gerät gefüllt, das sofort abgeschmolzen wurde. Die Einwage wurde dabei aus der Gewichts Differenz des leeren und gefüllten Gerätes ermittelt. Von den als erstarrte Brocken vorliegenden Präparaten wurde nach dem Zerschlagen des Röhrchens schnell ein großes Stück mit der Pinzette eingefüllt, worauf man den Ansatz sofort abschmolz; kleinere Anteile, die sehr schnell Wasser anziehen, wurden nicht benutzt. Die so gefüllten Meßkölbchen erlitten beim Abfächeln unter Evakuieren keine größeren Gewichtsverluste als 3 mg — bei Einwagen von 0,5 bis 2,5 g —, so daß also bei diesem Verfahren bei raschem Arbeiten störende Mengen Wasser nicht aufgenommen wurden.

InCl₃: Das als feinkristallines Sublimat vorliegende Chlorid reagierte bei $-78,5^\circ$ sehr glatt mit Ammoniak; es blähte sich sehr stark auf; nach Zugabe von 30 Molen NH₃ machte das Präparat zwar einen feuchten Eindruck, Flüssigkeit war jedoch nirgends sichtbar. Die in Fig. 1 angegebenen Isothermen zeigen zunächst, daß die Löslichkeit in flüssigem Ammoniak nicht groß ist, denn man fand oberhalb 16 Mol NH₃ Drucke, die nur 1–2 mm tiefer lagen als bei reinem Ammoniak. Bei einem Gehalt des Bodenkörpers zwischen 15 und 14 Mol NH₃ fand ein Druckabfall statt, der zwar bei drei Präparaten auf ein 14½-Ammin zu weisen schien, in einem Falle jedoch — als eine besonders große Einwage verwendet war — bei einem NH₃-Gehalt von 14 Mol erfolgte. Dieses Ergebnis war

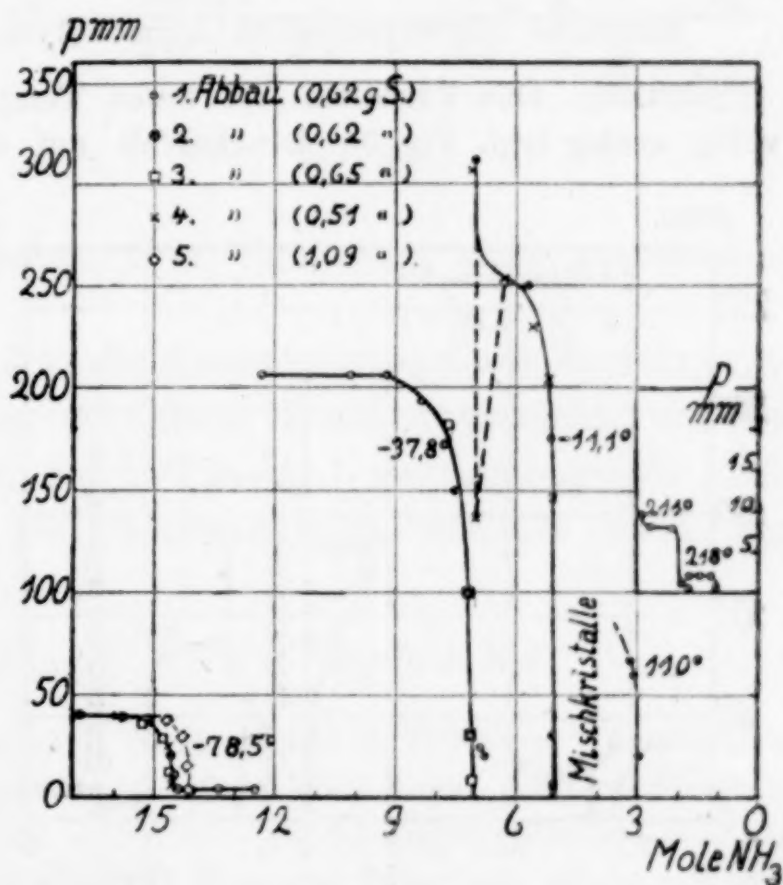


Fig. 1.

auffallend, zumal der weitere Abbau ergab, daß die Isothermen bei höherer Temperatur gut reproduzierbare Druckabfälle zeigten, die die Existenz von nach ganzzahligen Verhältnissen aufgebauten Ammoniakaten erwiesen; man fand ein 7-, 5-, 3-, 2-, 1-Ammin. Man sollte erwarten, daß die Differenz zwischen dem 7-Ammin und dem höchsten Ammoniakat einem ganzzahligen stöchiometrischen Verhältnis entspricht; die koordinations-chemisch wahrscheinliche Zunahme um 8 Mole NH_3 würde ein 15-Ammin verlangen. Es scheint nicht unmöglich, daß irgendwelche Einflüsse den vollständigen

Ausbau des höchsten Ammoniakates hinderten ¹⁾ und daß ein 15-Ammin vorliegt.

Die Art des Abfalls bei 7 Mol, und noch mehr bei 5 Mol weist auf feste Lösungen hin. Ferner zeigten sich „Unterschreitungserscheinungen“, als vom 7-Ammin aus abgebaut wurde; der Druck sank zunächst weit unter den Gleichgewichtswert und stieg erst nach mehrmaligem Evakuieren erheblich an, um bei weiterem Ammoniakentzug wieder abzufallen. ²⁾

Zwischen 5 und 3 Molen NH_3 konnte innerhalb einiger Wochen Druckkonstanz nicht erreicht werden, worüber S. 245 im Zusammenhang berichtet wird; man begnügte sich daher mit der Feststellung des 3-Ammins.

Die Zersetzungsdrucke des 3- und 2-Ammins bei 218° sind schon sehr klein; ein sicherer Beweis für die Existenz des Monammins konnte aus den Isothermen nicht gegeben werden, da bei höheren Temperaturen die Sublimation des Bodenkörpers störte. Immerhin ließ sich feststellen, daß bei längerem Abpumpen bei 218° Ammoniak nur so lange abgegeben wurde, bis die Zusammensetzung $\text{InCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ erreicht war. Die Existenz des Monammins wird ferner durch das Ergebnis der calorimetrischen Messungen sichergestellt (vgl. S. 249).

Merkliche Störungen durch Ammonolyse traten nicht auf.

InBr_3 : Das Verhalten bei tiefen Temperaturen ist dem des Chlorids völlig analog (vgl. Fig. 2), Druckabfall auf der Isothermen zwischen 15 und

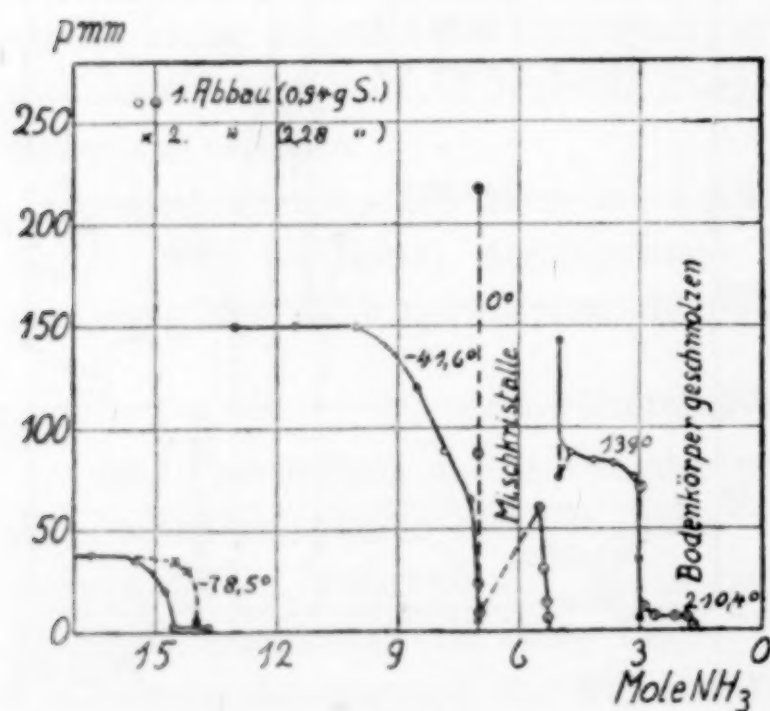


Fig. 2.

14 Mol NH_3 , Mischkristalle zwischen 10 und 7 Mol, scharfer Abfall beim 7-Ammin. Bei einem Gehalt des Bodenkörpers zwischen 7 und 5 Mol NH_3 wurde Druckkonstanz nicht erreicht, man begnügte sich, die Existenz des 5-Ammins festzustellen. Die niedrigen Ammoniakate schmelzen ziemlich tief; bei einem Gehalt von etwa 2 Mol NH_3 war bei 210° alles flüssig. Außerdem trat bei dieser Temperatur in erheblichem Umfange Sublimation ein, so daß ein Abbau über das 3-Ammin wenig aussichtsreich erschien.

Die calorimetrischen Messungen machen wahrscheinlich, daß niedrigere Ammine nicht bestehen (vgl. S. 249).

¹⁾ Ähnliches beobachteten W. BILTZ u. G. F. HÜTTIG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 119 (1921), 119ff., bei den Ammoniakaten der Magnesiumhalogenide, G. F. HÜTTIG u. W. MARTIN, ebenda 125 (1922), 275, bei den Bariumhalogeniden.

²⁾ Über ähnliche Erscheinungen bei den Ammoniakaten des Bleichlorids berichtet W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 124 (1922), 234.

InJ_3 , das als Schmelzkuchen vorlag, reagierte erst nach ein bis zwei Tagen und nach wiederholtem „Schmoren“ vollständig mit flüssigem NH_3 , in dem es sich, namentlich bei höheren Temperaturen, merklich löst. Auch beim Jodid (vgl. Fig. 3) zeigte sich die Erscheinung, daß die Differenz zwischen den höchsten Amminen nicht 8, sondern etwa 7 Mole betrug, so daß möglicherweise der Abfall bei 20 Mol NH_3 einem 21-Ammin zuzuordnen ist. Die Isothermen zeigten ferner Verbindungen bei 13, 9, 7, 5 und 2 Mol NH_3 an. Die niedrigsten Ammoniakate schmelzen noch viel tiefer als die des Bromids; bei 156° war bei einer Zusammensetzung, die einem Monammin entsprach, alles flüssig; man kann daher aus dem Druckabfall nicht auf die Existenz eines Monammins schließen. Aus den calorimetrischen Messungen ist ebenfalls mit Sicherheit diese Verbindung nicht nachzuweisen (vgl. S. 249).

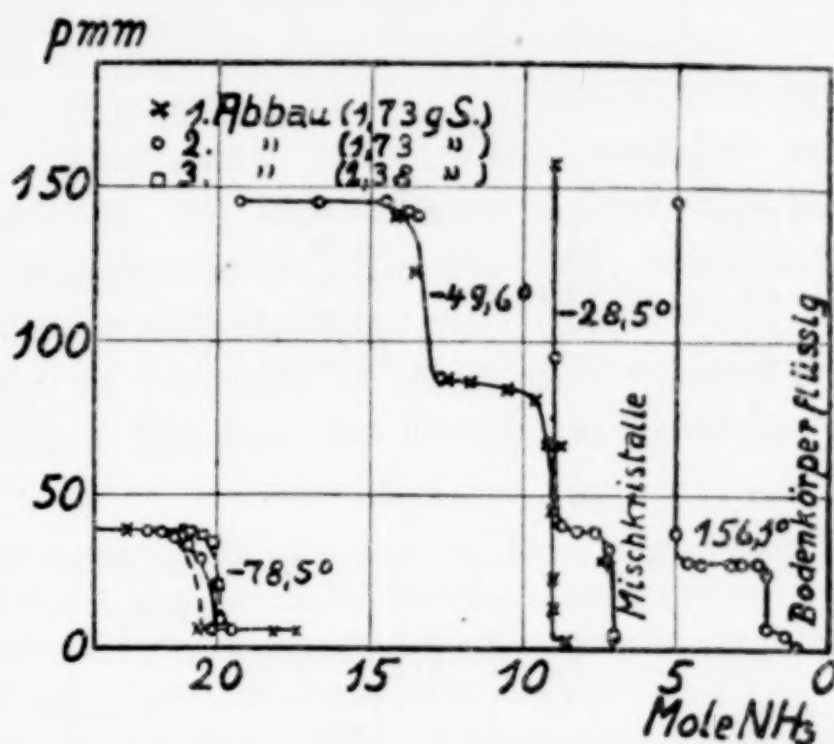


Fig. 3.

2. Tensionskurven. Für die Ammoniakate, deren Zersetzungsdruck bei Zimmertemperatur erhebliche Beträge erreicht, wurden Tensionsmessungen gemacht, die in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Die Berechnung der Teilbildungswärmen erfolgte nach der NERNST'schen Gleichung

$$Q_0' = 4,57 T (1,75 \log T + a T - \log P + 3,3).$$

Als man dabei die a -Werte nach W. BILTZ und G. F. HÜTTIG¹⁾ auswertete, ergaben sich auffällig kleine negative, in einem Fall sogar positive Werte²⁾; die Tensionskurven verlaufen also sehr steil, die niedrigen p -Werte sind im Verhältnis zu den höheren auffällig klein. Man zog daher vor, solche a -Werte zu benutzen, wie sie nach Erfahrungen an anderen Stoffen wahrscheinlich schienen.³⁾ Die Q_0' -Werte weisen infolgedessen einen geringen Gang auf, die Unsicherheit dürfte jedoch 0,5 Cal. nicht übersteigen.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 109 (1919), 111.

²⁾ Ähnliches beobachtete W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922), 243, bei den Ammoniakaten des Bleichlorids.

³⁾ Dieses Verfahren rechtfertigt sich u. a. auch dadurch, daß bei den niederen Ammoniakaten mit a -Werten, die aus Analogiegründen wahrscheinlich waren, gute Übereinstimmung zwischen thermodynamisch berechneten und calorimetrisch bestimmten Teilbildungswärmen erhalten wurde (vgl. S. 247).

Tabelle 1.

Tensionen der Indiumtrihalogenidammoniakate.

t°	P mm	Mole NH_3	interpoliert	^a zur Ber. von Q' benutzt	Q' Cal.
A. $\text{InCl}_3/\text{NH}_3$.					
15 NH_3 .					
- 78,5	4	a. d. Isoth.			(7,85)
- 59	33,4	12,93			7,70
- 49	82,0	12,74	- 0,0015	- 0,004	7,66
- 38,7	195,0	12,23			7,61
- 37,8	207,5	a. d. Isoth.			7,60
					7,6 ₅
7 NH_3 .					
- 11,1	256	a. d. Isoth.		- 0,003	8,6
B. $\text{InBr}_3/\text{NH}_3$.					
15 NH_3 .					
- 78,5	3,2	a. d. Isoth.			(7,89)
- 52,1	53,5	13,55			7,76
- 45,4	100,5	13,24	- 0,001	- 0,004	7,69
- 41,6	150	a. d. Isoth.			7,68
					7,7
C. InJ_3/NH_3 .					
21 NH_3 .					
- 78,5	8	a. d. Isoth.			(7,56)
- 63	45	19,44			7,44
- 57,5	75	19,33	- 0,002	- 0,004	7,41
- 49,6	143	a. d. Isoth.			7,30
					7,4
13 NH_3 .					
- 57,5	39,5	12,18			7,69
- 49,6	86	a. d. Isoth.	- 0,002	- 0,004	7,62
- 39,5	186	11,82			7,60
					7,6 ₅
9 NH_3 .					
- 28,5	38	a. d. Isoth.			8,99
- 24,9	62	7,41	+ 0,003	- 0,003	8,88
- 19,9	98,5	7,40			8,83
					8,9

3. Sonderheiten bei den Ammoniakaten der Indiumtrihalogenide. Wie bei der Skizzierung der Versuchsergebnisse bereits angedeutet ist, ergaben sich bei den Ammoniakaten der Indiumtrihalogenide eine Reihe von Abweichungen von dem üblichen Verlauf der Isothermen und Tensionskurven, die zusammenfassend behandelt seien.

a) Bei dem Abbau der höchsten Ammoniakate trat der Druckabfall nicht bei einer stöchiometrisch wahrscheinlichen Zahl, sondern bei einem etwas geringeren Gehalt des Bodenkörpers an

NH_3 auf. Diese Erscheinung schien um so ausgeprägter zu sein, je mehr Bodenkörper vorhanden war.

Lagerte man sofort nach dem Abbau an ein Präparat, das etwas weniger NH_3 enthielt, als diesem höchsten Ammoniakat entsprach, erneut geringe Mengen NH_3 an, so war der Druckabfall um einige Zehntel Mole nach geringerem NH_3 -Gehalt verschoben.

b) An einigen Stellen zeigten sich Unterschreitungserscheinungen — der Druck sank beim Abbau zunächst weit unter den Gleichgewichtsdruck, um bei weiterem Ammoniakentzug stark anzusteigen. Dies war besonders dann der Fall, wenn beim weiteren Abbau Mischkristalle auftraten (vgl. d.).

c) Die Tensionskurven verlaufen zu steil; man gewinnt den Eindruck, daß bei niedrigen Drucken das Gleichgewicht nicht erreicht war.

Für alle diese Erscheinungen dürfte eine von W. BILTZ¹⁾ gegebene Erklärung ausreichen, daß nämlich das eine Ammin die Oberfläche eines anderen vollständig umhüllt, und daß dadurch Störungen auftreten. Es wäre so erklärlich, daß beim Aufbau der nicht sehr beständigen höchsten Ammine die einzelnen Anteile umhüllt und so das Ammoniakat nicht vollständig ausgebaut wird. Ferner wird man annehmen dürfen, daß sich beim Abbau zunächst sehr wenig des niederen Ammins bildet und das höhere umhüllt, so daß der Druck nicht eher zur Geltung kommt, bis die Hülle gesprengt ist. Schließlich scheint es auch nicht verwunderlich, daß in den Tensionskurven die niedrigen Drucke zu klein sind; offenbar werden hier nicht genügend solche Hüllen gesprengt, so daß man eine milde Form der „Unterschreitungserscheinungen“ vor sich hätte.

d) Ferner traten an einzelnen Stellen Mischkristalle auf, bei denen die Einstellzeiten ganz ungewöhnlich groß waren; nach mehreren Wochen war Druckkonstanz nicht erreicht. Der Verlauf der Druck-Zeit-Kurven war in diesen Fällen anders als sonst. Normalerweise entsprechen diese einer stetig gekrümmten Linie, die sich dem Gleichgewichtsdruck asymptotisch annähert (Fig. 4; Abszissen-

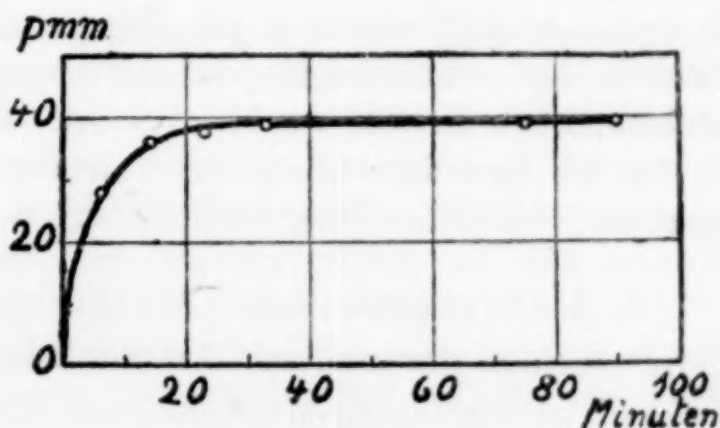


Fig. 4.

einheit Minuten!). In den Mischkristallreihen dagegen verlief die Druckzunahme nur am Anfang in dieser Weise; dann aber wurde sie nahezu konstant, der Druck stieg fast linear mit der Zeit

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922), 234.

an (Fig. 5; Abszisseneinheit Tage!). Dies deutet darauf, daß es sich in diesem Falle in der ersten Phase um eine verhältnismäßig schnell verlaufende Reaktion an der Oberfläche der Teilchen handelt, daß aber weiterhin der Verlauf im wesentlichen durch die Diffusion aus dem Innern nach außen bestimmt wird.

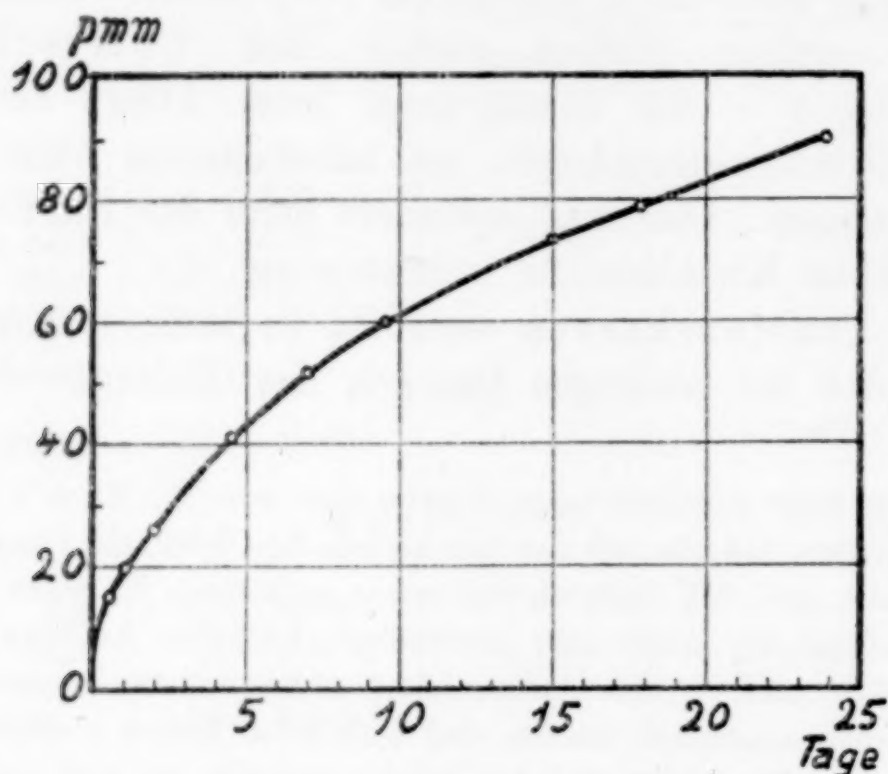


Fig. 5.

Wieweit dabei Reversibilität besteht, läßt sich schwer sagen. Als bei einem Versuch mit InCl_3 die Temperatur bei etwa 4 Mol NH_3 versehentlich zu hoch gestiegen war, wurde beim Abkühlen auf Zimmertemperatur nur ein Teil des abgegebenen NH_3 wieder angelagert; genau die gleiche Menge wurde bei 110° dann wieder verhältnismäßig schnell abgegeben, wobei ein um etwa 100 mm höherer Druck erreicht wurde als sonst. Es scheint aber wahrscheinlich, daß es sich bei derartigen scheinbaren „Irreversibilitäten“ in Wirklichkeit nur um langsame Druckeinstellung handelt; vgl. S. 247, 5.

4. Calorimetrische Messungen. Zur Ermittlung der Bildungswärmen der niederen Ammoniakate bestimmte man nach der vorstehend angegebenen Methode¹⁾ im Eis calorimeter die Lösungswärmen in 9,2% iger Salzsäure. Die Präparate wurden durch Abbau hergestellt; die angegebenen Ammoniakgehalte sind die durch Wägung ermittelten. Bei $\text{InBr}_3 \cdot 7\text{NH}_3$ und $\text{InJ}_3 \cdot 7\text{NH}_3$, die bei Zimmertemperatur bereits einen merklichen Dampfdruck besitzen, analysierte man Präparate, die genau wie die zur Messung verwendeten behandelt waren, und überzeugte sich so, daß während des Ein-

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), S. 227.

füllens und Wägens nennenswerte Verluste an NH_3 nicht auftraten. Verwendet wurde 0,1—0,5 g Substanz. Die Ergebnisse enthält Tabelle 2.

Tabelle 2.
Lösungswärmen.

Salz bzw. Ammoniakat	Ammoniakgehalt Mole	Molekulare Lösungswärme (Cal.)			Mittel
		gefunden			
InCl ₃	—	16,8;	17,1;	16,7	16,9
InCl ₃ · 5 NH ₃	5,00	34,3;	34,4;	34,5	34,4
InCl ₃ · 3 NH ₃	2,96	16,8;	16,7;		16,8
InCl ₃ · 2 NH ₃	1,99	15,7;	15,8		15,8
InCl ₃ · 1 NH ₃	1,00	15,6;	15,2		15,4
InBr ₃	—	15,4;	15,7;	15,3	15,5
InBr ₃ · 7 NH ₃	ber. 25,1 % 25,2 %	54,5;	54,7;		54,6
InBr ₃ · 5 NH ₃	5,03	30,7;	30,8		30,8
InBr ₃ · 3 NH ₃	2,98	17,2;	17,4		17,3
InJ ₃	—	10,6;	10,2;	10,4	10,4
InJ ₃ · 7 NH ₃	ber. 19,5 % 19,4 %	46,1;	46,7		46,4
InJ ₃ · 5 NH ₃	4,94	27,4;	27,9		27,7
InJ ₃ · 2 NH ₃	2,00	14,2;	13,8		14,0

5. Bildungswärmen. Aus den calorimetrischen und tensimetrischen Messungen ergeben sich die in Tabelle 3 angegebenen Teil- und Gesamtbildungswärmen¹⁾, die in Fig. 6 (S. 248) in üblicher Weise aufgetragen sind.

Es galt den Nachweis zu führen, daß die beim isothermen Abbau erhaltenen Drucke wirklich Gleichgewichten entsprechen, was in Anbetracht der in 3. angegebenen Sonderheiten nicht über jeden Zweifel erwiesen schien. In der Tat zeigte sich aber, daß die aus den p, T -Werten der Isothermen mit wahrscheinlichen α -Werten berechneten Teilbildungswärmen mit den calorimetrisch bestimmten gut übereinstimmen, so daß man die Druckwerte der Isothermen als Gleichgewichtswerte ansehen kann. So berechnet sich mit $\alpha = -0,002$ für $\text{InCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ 19,9 Cal., calorimetrisch wurden 19,7 Cal. gefunden; mit $\alpha = -0,003$ für $\text{InBr}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ 14,3 Cal., für $\text{InJ}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ 15,8 Cal. gegenüber 14,0 bzw. 16,1 Cal. calorimetrisch. Beim $\text{InCl}_3 \cdot 2 \text{NH}_3$ gestattet die geringe Genauigkeit der Druckmessung einen Vergleich nicht.

¹⁾ Dabei wurde als Neutralisationswärme des Ammoniaks 12,3 Cal. eingesetzt.

Die Änderung der Neutralisationswärme mit der Konzentration, wie sie früher (W. BILTZ u. C. MESSERKNECHT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **148** (1925), 165) beobachtet wurde, hat, wie sich herausstellte, mit der Reaktion selbst nichts zu tun, sondern mit der Verdünnung der beteiligten Stoffe; hierüber werden W. BILTZ und K. A. KLATTE demnächst berichten.

Tabelle 3.

Teilbildungswärmen (Q') und Gesamtbildungswärmen (Q) in Cal.
 $\text{InCl}_3/\text{NH}_3$

Mole NH_3	15 ¹⁾	7	5	3	2	1
Q'	7,6 ²⁾	8,6 ²⁾	11,8	19,7	20,3	22,2
Q	11,0	14,7	17,2	20,7	21,3	22,2

$\text{InBr}_3/\text{NH}_3$.

Mole NH_3	15 ¹⁾	7	5	3
Q'	7,7 ²⁾	8,8	14,0	(19,9) ³⁾
Q	11,4	15,1	17,6	20,1

InJ_3/NH_3 .

Mole NH_3	21 ¹⁾	13	9	7	5	2	1?
Q'	7,4 ²⁾	7,6 ²⁾	8,9 ²⁾	11,2	16,1	(17,7) ³⁾	(20,1) ⁴⁾
Q	10,8	12,1	14,0	15,5	17,2	18,9	(20,1)

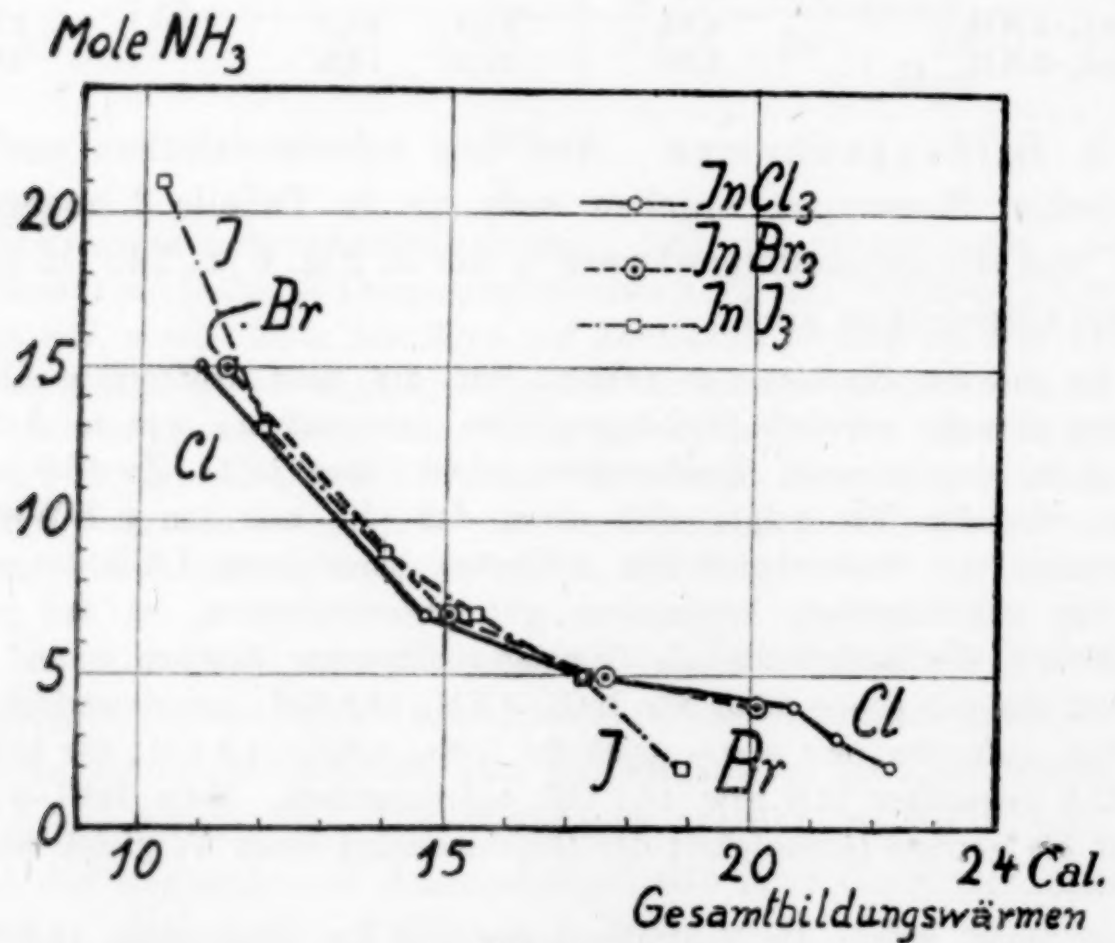


Fig. 6.

¹⁾ Die Zahl 15 bzw. 21 ist nicht sicher; vgl. S. 242 u. 243.

²⁾ Aus den Tensionskurven.

³⁾ Aus der Isothermen mit $a = -0,002$.

⁴⁾ Unter Zugrundelegung des Q' -Wertes 17,7 Cal. für das Diammin; vgl.

Über die Existenz der niedrigsten Ammoniakate, die beim isothermen Abbau nicht mehr nachgewiesen werden konnten, läßt sich auf Grund der calorimetrischen Messungen folgendes aussagen:

$\text{InCl}_3 \cdot \text{NH}_3$: Die Lösungswärme ist fast um 1 Cal. kleiner als sich für das Gemisch $\text{InCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3 + \text{InCl}_3$ berechnen würde. Die Existenz des durch den Abbau wahrscheinlich gemachten Monammins wird somit bestätigt.

InBr_3 : Berechnet man aus den Isothermen für das beim Abbau des $\text{InBr}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ entstehende Ammin mit dem wahrscheinlichen α -Wert von $-0,002$ die Teilbildungswärme, so ergibt sich 19,9 Cal., was innerhalb der Fehlergrenzen der calorimetrisch gemessenen Gesamtbildungswärme (20,1) des $\text{InBr}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ entspricht; es ist demnach anzunehmen, daß ein niederes Ammin nicht besteht.

InJ_3 : Hier ist aus den Bildungswärmen ebensowenig zu entscheiden, ob ein Monammin entsteht, wie dies nach den Isothermen möglich war. Sicher ist nur, daß die Bildungswärme eines etwaigen Monammins nicht sehr viel größer sein kann als die des Diammins.

6. Die Ergebnisse. Das Gesamtbild der Ammoniakate der Indiumtrihalogenide, wie es Fig. 6 zeigt, ist dem der Zinkhalogenid-ammoniakate¹⁾ ganz außerordentlich ähnlich und gibt somit für den auch sonst vorhandenen Parallelismus der beiden Elemente einen neuen Beleg: bei beiden „normale“ höhere, „inverse“ niedere Ammoniakate, von denen namentlich die des Jodids durch geringe Beständigkeit auffallen.

Typisch für alle Trihalogenide scheint das Auftreten von beständigen Fünfamminen zu sein, die auch beim AlCl_3 ²⁾ und den Chloriden der seltenen Erden³⁾ nachgewiesen wurden.

Für das hier zur Erörterung stehende Problem: Wie weit kommt die Verschiedenheit im Gitteraufbau des Jodids gegenüber dem des Chlorids und Bromids bei der Addition von Dipolen zur Geltung? läßt sich zunächst für die höheren Ammine die Aussage machen, daß Unterschiede nicht bestehen; nach der vollkommenen Umhüllung des Kations sind die drei Halogenide weitgehend ähnlich geworden.

Bei den niederen Ammoniakaten dagegen kennzeichnet sich das Indiumtrijodid als verschieden von Bromid und Chlorid einmal durch das Fehlen des Triammins und ferner durch die auffällig geringe Beständigkeit des Diammins. Hingewiesen sei hier ferner auf eine andere Eigenart des Jodids: Während alle anderen Ammoniakate sehr feine, farblose Pulver sind, besteht das Jodiddiammin

¹⁾ W. BILTZ u. C. MESSERKNECHT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 129 (1923), 161.

²⁾ E. BAUD, *Ann. Chim. Phys.* (8) 1 (1904), 10.

³⁾ F. EPHRAIM u. R. BLOCH, *Ber.* 59 (1926), 2692.

aus verhältnismäßig großen Kriställchen, die in der Wärme gelb gefärbt sind.

Eine nähere Erörterung der hier zugrunde liegenden Ursachen soll später erfolgen.

B. Monochlorid.

Geschmolzenes InCl reagierte bei $-78,5^\circ$ nur äußerst langsam mit flüssigem NH_3 ; erst beim „Schmoren“ setzte lebhaftere Reaktion ein, die gelbrote Schmelze zerfiel in ein weiträumiges schwarzes Pulver. Schon diese Färbung ließ vermuten, daß Zerfall in Metall

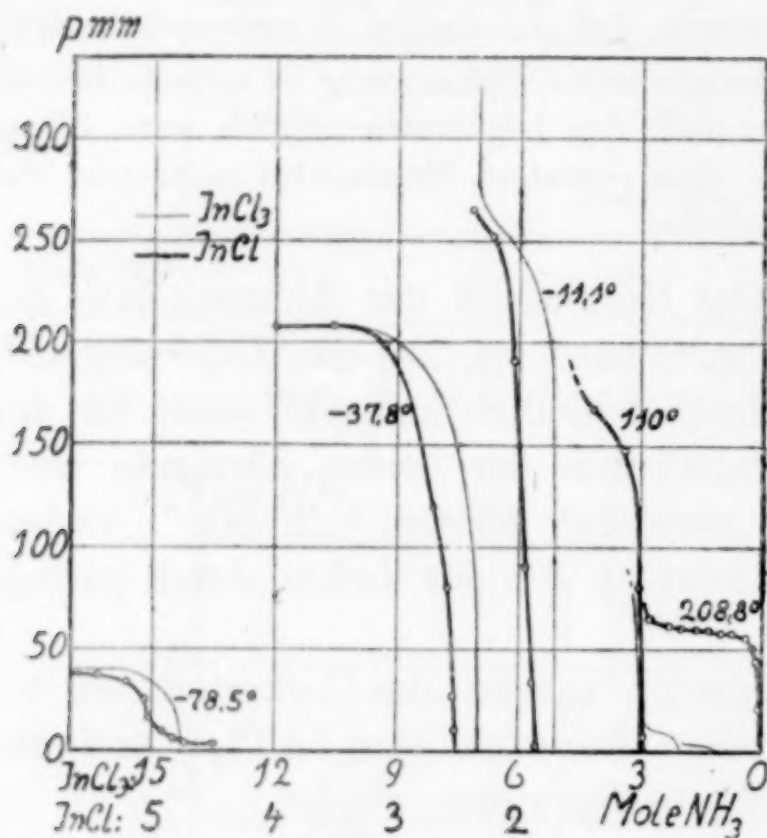


Fig. 7.

und Trichloridammoniakat eingetreten war. In der Tat erwiesen sich die Isothermen für reines Trichlorid und Monochlorid sehr weitgehend ähnlich (vgl. Fig. 7), wenn man berücksichtigt, daß 1 Mol Monochlorid $\frac{1}{3}$ Mol Trichloridammoniakat bildet. Nur ein Unterschied ist wesentlich: Bei reinem Trichlorid erwies der isotherme Abbau die Existenz eines Diammins und eines Monammins, während bei dem aus Monochlorid ge-

wonnenen Produkt der Abbau vom Triammin direkt zum ammoniakfreien Salze ging, das sich durch seine rote Farbe als Monochlorid erwies. Die dabei erhaltenen Ammoniakdrucke waren beim Monochlorid erheblich größer.

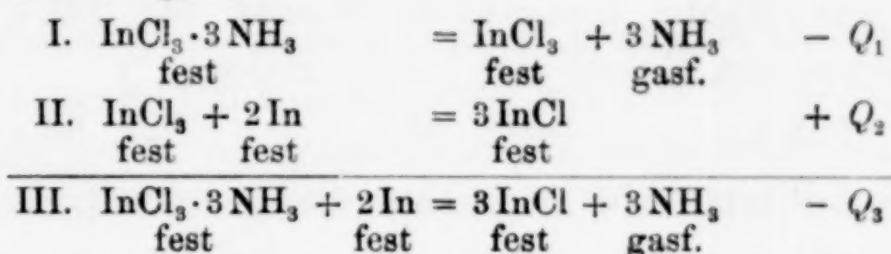
Dieses Verhalten des Monochlorids ist mit den thermischen Daten durchaus im Einklang. In einer der vorhergehenden Abhandlungen¹⁾ war gezeigt, daß nur sehr geringe Wärmemengen notwendig sind, um das Monochlorid in Metall und Trichlorid zu zerlegen. Diese Mindestenergie wird hier durch die Ammoniak-anlagerung weit überschritten.

Beim Abbau des niedrigsten Ammoniakats bleiben nun Trichlorid und Metall, die man sich zunächst entstanden denken kann, nicht nebeneinander bestehen, sondern es tritt gleichzeitig die Rück-

¹⁾ Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 232.

bildung des Monochlorids ein. Die Wärmetönung dieses Vorganges ist positiv; infolgedessen wird die Dissoziationswärme des Ammoniakates kleiner, die Zersetzungsdrucke sind größer als bei dem entsprechenden Trichloridammin.

Veranschaulicht man die Vorgänge durch I für reines Trichloridammoniakat und III für das aus dem Monochlorid gewonnene, so sollte sich als Differenz von Q_3 und Q_1 Q_2 , die Bildungswärme von Monochlorid aus Trichlorid und Metall, ergeben.



Für Q_1 wurden calorimetrisch 62,2 Cal. gefunden; für Q_3 ergeben sich aus der Isothermen nach NERNST mit einem α -Wert von $-0,001 \cdot 3 \cdot 19,0 = 57,0$ Cal., bei $\alpha = -0,002 \cdot 3 \cdot 17,9 = 53,7$ Cal. und damit für Q_2 5,2 bzw. 8,5 Cal. gegenüber einer direkten calorimetrischen Bestimmung von 5,3 Cal. (bei 0°). In Anbetracht dessen, daß man über den Temperaturverlauf dieser Wärmetönung keine Angaben machen kann, ist die Übereinstimmung gut. Zu berücksichtigen ist allerdings, daß den calorimetrischen Messungen die gelbe Form des InCl zugrunde liegt, während hier die rote zuständig ist.¹⁾

Einzelheiten bei den höheren Amminen. Bei einem Gehalt des Bodenkörpers von mehr als 3 Mol NH_3 — bezogen auf Trichlorid — sollte der Verlauf der Isothermen beim Tri- und Monochlorid identisch sein. Jedoch bestehen geringe Unterschiede, die auf die Wirkung der großen Oberfläche des feinverteilten Metalls zurückzuführen sein dürften. So erfolgte der Druckabfall beim Monochlorid nicht genau beim 7- und 5-Ammin, sondern schon merklich eher. Vielleicht wird bei den niedrigen Temperaturen ein Teil des Ammoniaks durch Adsorption gebunden.

Bezüglich der Einstellzeiten traten Unterschiede nur dann auf, wenn es sich um Mischkristalle handelte. In diesem Falle ging die Druckeinstellung bei den aus Monochlorid gewonnenen Präparaten 5–10mal schneller als beim reinen Trichloridammin. Offenbar wird durch das feinverteilte Metall der durch Diffusion zu überwindende Weg kürzer, weil die Größe der Einzelteilchen kleiner ist.

¹⁾ Auch für die Ammoniakate der Mercurohalogenide, über die W. BILTZ und C. MAU, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **148** (1925), 189, berichten, bewährt sich diese Auffassung. Die Isothermen der höheren Ammoniakate bis zum Diammin werden bei entsprechender Umrechnung für die Di- und Monohalogenide identisch. Während ein weiterer Abbau bei den Dihalogeniden nicht möglich war, da der Dampfdruck größer als der Zersetzungsdruck ist, gaben die aus den Monohalogeniden gewonnenen grauen Präparate das letzte Ammoniak bei viel niedrigeren Temperaturen ab, wobei sich die Präparate wieder weiß färbten. Allerdings traten dabei Nebenreaktionen auf, so daß ein rechnerischer Vergleich der Bildungswärmen, wie er für die Indiumchloride oben durchgeführt ist, nicht angängig erscheint.

Anhang.

Die Bildungswärmen der Indiumtrihalogenide.

Als Nebenergebnis erhielt man bei den calorimetrischen Bestimmungen der Ammoniakate die Lösungswärmen der Indiumtrihalogenide in 20er Salzsäure.¹⁾ Nimmt man an, daß die Endzustände bei der Lösung so weit vergleichbar sind, daß eine wesentliche thermochemische Differenz nicht besteht²⁾, so erhält man unter Benutzung des früher bestimmten Wertes für InCl_3 ³⁾ folgende Bildungswärmen aus Metall und freiem Halogen⁴⁾:

InCl_3 128,5 InBr_3 97,1 InJ_3 56,4 Cal.

Auf diese Werte wird an anderer Stelle zurückzukommen sein.

Herrn Prof. Dr. WILHELM BILTZ danke ich für sein Interesse und weitgehende Unterstützung.

¹⁾ 20 Mole H_2O auf 1 Mol HCl ; 9,2 Gew.-Proz. HCl .

²⁾ Bei den angewandten Verdünnungen — 1 Mol Halogenid auf 200 bis 400 Mole H_2O — erscheint dies in erster Annäherung zulässig.

³⁾ Vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **163** (1927), 232.

⁴⁾ Über die zur Berechnung dienenden Gleichungen vgl. H. BRAUNE und F. KOREF, *Z. anorg. Chem.* **87** (1914), 180 ff.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1927.

Samariumsulfid.

Von WILHELM KLEMM und JOACHIM ROCKSTROH.

Gelegentlich einer andere Ziele verfolgenden Untersuchung über Samariumverbindungen interessierten wir uns für bequeme und zuverlässige Methoden zur Darstellung der wasserfreien Halogenide der seltenen Erden. W. MUTHMANN und L. STÜTZEL¹⁾ empfehlen hierzu den Weg über die Sulfide, die nach einer von ihnen gegebenen Methode durch Einwirkung von H_2S -Gas auf das Sulfat bei beginnender Rotglut leicht zu erhalten seien. Die Reaktion soll beim Samarium nach H. ERDMANN und F. WIRTH²⁾ in drei Stunden zu reinem Sulfid führen, das sie als gelbes, in der Hitze dunkel orange-rotes Pulver von der Dichte 3,7 beschreiben und mit einer gut stimmenden Analyse belegen; demnach wäre es aussichtsreich, Trihalogenide über das Sulfid darzustellen.³⁾

Allerdings finden sich Angaben von C. MATIGNON⁴⁾, die mit denen von ERDMANN und WIRTH nicht übereinstimmen. MATIGNON erhielt das Sulfid durch Überleiten von H_2S über das Chlorid bei Rotglut und beschreibt es als tiefbraunes Pulver. Außerdem geben MUTHMANN und STÜTZEL¹⁾ für die Sesquisulfide von La, Ce, Pr und Nd Dichten zwischen 4,9 und 5,2 an, denen gegenüber der Wert von ERDMANN und WIRTH für das Sm_2S_3 auffallend niedrig erscheint. Eine Nachprüfung erschien daher wünschenswert.

Zur Verfügung stand ein von PRZIBYLLA stammendes Samariumoxalat; ein anderes Samarium-Präparat, das nur Spuren Eu enthielt, verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Freiherrn AUER VON WELSBACH.

Der verwendete Schwefelwasserstoff wurde aus FeS „zur Analyse“ (DE HAËN) mit HCl im KIPP'schen Apparat entwickelt, durch Chromoacetat und KSH

¹⁾ Ber. 32 (1899), 3413.

²⁾ Ann. 361 (1908), 215.

³⁾ An sonstigen Methoden zur Darstellung des Sulfids ist von H. MOISSAN, *Compt. rend.* 131 (1900), 924; *Ann. Chim. Phys.* (7) 22 (1901), 112, die Einwirkung von H_2S auf das Carbid ohne nähere Angaben erwähnt; die Überführung des Oxyds in das Sulfid mittels H_2S bei Rotglut soll nach DIDIER, *Compt. rend.* 100 (1885), 1461 und J. STERBA, *Ann. Chim. Phys.* (8) 2 (1904), 212, möglich sein; vgl. dazu aber MUTHMANN und STÜTZEL, *Ber.* 32 (1899), 3413 und CLEVE, *J.-Ber.* 1885, 486.

⁴⁾ *Ann. Chim. Phys.* (8) 8 (1906), 414.

gereinigt und zur Trocknung über je 50 cm lange Schichten von CaCl_2 und P_2O_5 geleitet. Die einzelnen Teile der Apparatur waren ohne Verwendung von Schlauchverbindungen verschmolzen bzw. durch Schliffe verbunden. Das Präparat selbst befand sich in einem Quarzschiffchen in einem Quarzrohre, das in einem Heraeus-Röhrenofen elektrisch geheizt wurde. Vor dem Reaktionschiffchen befand sich ein zweites, das mit Samariumsulfid gefüllt war, um das Gas von etwaigen schädlichen Beimengungen zu befreien. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement an der Außenwand des Quarzrohres gemessen.

Versuche, die Reduktion des Sulfats¹⁾ durch mehrstündige Einwirkung von H_2S bei 500—600° zu erreichen, führten meistens zu kanarienzgelben Präparaten; die Gewichtsabnahme war dabei größer als berechnet, so daß anzunehmen ist, daß ein Teil des Sulfids durch das bei der Reduktion freiwerdende Wasser zu Oxyd bzw. Oxysulfid zersetzt worden ist. Gelegentlich — wenn die Einwirkung von H_2S sehr lange fortgesetzt war — erhielten wir polysulfidhaltige Präparate (vgl. S. 255).

Beim weiteren Behandeln mit H_2S bei 800—850° nahm das Gewicht allmählich wieder zu bis nahezu zum berechneten Wert; dies erforderte bis zu 30 Stunden; noch längere Einwirkung führte zu keiner weiteren Änderung. Hand in Hand mit der Gewichtszunahme ging eine Verfärbung von Gelb nach Kakao- bis Violettbraun, wie das nachstehende Protokoll für einen Fall zeigt.

Einwage: 2,476 g Sulfat, entsprechend 1,669 g Sulfid.

t°	Einwirkung in Stunden	Auswage in g	Farbe
540	26	1,545 ²⁾	gelb bis rosa ²⁾
530—800	24	1,544	schmutzigbraungelb
800—840	8	1,639	^{1/3} braun, sonst gelb
840—860	8	1,657	dunkelbraun-violett
840—870	6	1,658	desgleichen

Die Analyse erfolgte nach W. BILTZ³⁾ durch Zersetzung des Sulfids mit Essigsäure⁴⁾, Einleiten des H_2S in etwa 2%ige AgNO_3 -Lösung von bekanntem Gehalt und Bestimmung des nicht verbrauchten Silbers. Sm wurde in üblicher Weise als Oxalat gefällt und als Oxyd gewogen.

Die beiden zur Dichtebestimmung verwendeten Präparate ergaben:

I. (PRZIBYLLA)	0,2160 g	0,5466 g AgNO_3 ;	1,0497 g	0,9260 g Sm_2O_3 .
II. (AUER)	0,2064 g	0,5207 g „ ;		0,1817 g „
	ber.	gef. I	II	
Sm	75,8	76,1	75,9	
S	24,2	23,9	23,8	

Die Präparate enthielten also noch 1—2% Oxyd. Dem entsprach auch, daß die bei der Einwirkung des H_2S beobachteten Gewichte etwas unter den berechneten lagen. Unter dem Mikroskop konnte man ganz vereinzelt gelbe

¹⁾ Das Sulfat war nach O. BRILL, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 464, bei 450° dargestellt und analysiert.

²⁾ Polysulfidhaltig, vgl. S. 255.

³⁾ *Ber.* 41 (1908), 3341.

⁴⁾ Um Fehler durch Löslichkeit des H_2S in verdünnter Essigsäure zu vermeiden, erwärmte man zum Schluß.

Teilchen in dem sonst einheitlich braunen Pulver auffinden¹⁾; allerdings sicher viel weniger als 1%. Die Hauptmenge Oxyd dürfte von Sulfid umhüllt sein und sich so der Einwirkung des Gases entzogen haben.

Es ergab sich demnach, daß es nicht möglich ist, dadurch Einwirkung von H_2S auf Sulfat bei beginnender Rotglut reines Sulfid zu erhalten^{2) 3)}, sondern daß dabei stets auch Oxyd gebildet wird. Erst durch sehr lange Einwirkung bei 800—860° kann des oxydhaltige Produkt fast vollkommen in Sulfid übergeführt werden. Die Darstellung von Sulfid aus dem Sulfat kommt daher als Zwischenprodukt zur Gewinnung von Halogeniden nicht in Frage.

Für die Existenz eines Polysulfides⁴⁾ ergaben sich Anzeichen. Man erhielt mehrfach bei 20—30stündigem Erhitzen bei 550° rosa bis braun gefärbte Produkte, die bei höherer Temperatur an Gewicht abnahmen und gelb wurden (vgl. das Protokoll S. 254). In einem Falle hatte ein Präparat nach 35stündiger Einwirkung Gewicht und Aussehen des Sulfids. Die Analyse zeigte jedoch, daß es sich um ein Gemisch von Oxy- und Polysulfid handelte; man fand 15,7% Sulfid- und etwa 4% Polysulfidschwefel. Besondere Versuche zur Reindarstellung des Polysulfids wurden nicht angestellt.

Die chemischen Eigenschaften des Sm_2S_3 sind die der anderen Sulfide der seltenen Erden. Es ist ziemlich luftbeständig und zersetzt sich mit Wasser merklich erst in der Hitze; verdünnte Säuren entwickeln H_2S .

Die Dichte wurde nach der im hiesigen Laboratorium üblichen Arbeitsweise⁵⁾ mit Petroleum (d_4^{25} 0,8040) als Sperrflüssigkeit bestimmt.

Präparat	Einwage in g	verdr. Petroleum in g	d_4^{25}
I (vgl. S. 254) lockeres Pulver	1,0497	0,1451	5,82
II desgl. feinpulvriger	1,1830	0,1621	5,87

Die Abweichung der Messungen voneinander ist verhältnismäßig groß (0,8%); wieweit dem ein Unterschied der Präparate entspricht, sei in Anbetracht der durch die geringen Mengen bedingten Ungenauigkeit dahingestellt. Als Mittelwert für die Dichte ergibt sich — mit einer Korrektur für den Oxydgehalt — 5,82. Der Wert 3,7 von ERDMANN und WIRTH ist mit unseren Feststellungen nicht vereinbar.

¹⁾ Auch C. MATIGNON, *Ann. Chim. Phys.* (8) 8 (1906), 414, beobachtete gelbe Anteile in dem aus dem Chlorid erhaltenen Sulfid.

²⁾ Unsere Beobachtungen stimmen mit denen von J. STERBA, *Ann. Chim. Phys.* (8) 2 (1904), 193, und W. BILTZ, *Ber.* 41 (1908), 3341, überein.

³⁾ Wir haben die Einwirkung bei 500—600° bis zu 35 Stunden fortgesetzt.

⁴⁾ Über Polysulfide seltener Erden vgl. W. BILTZ, *Ber.* 41 (1908), 3341; *Z. anorg. Chem.* 71 (1911), 427.

⁵⁾ Vgl. W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 121 (1922), 259.

Das sich berechnende Molvolumen von $68,2 \text{ cm}^3$ ist in Tabelle 1 mit denen anderer Sulfide sowie der Chloride und Carbide zusammengestellt. Man erkennt überall den schon mehrfach hervorgehobenen Abfall der Molvolumina mit steigender Ordnungszahl.^{1) 2)} Bei den Sulfiden — und vielleicht auch bei den Carbiden — scheint zwischen der Neodym- und der Samariumverbindung ein besonders großer Sprung vorzuliegen, der bei den Chloriden nicht besteht.³⁾ Freilich wird erst eine Nachprüfung der von MUTHMANN und STÜTZEL selbst als nicht besonders genau bezeichneten Dichtewerte ergeben müssen, ob hier wirklich eine Besonderheit vorliegt.

Tabelle 1.
Molekularvolumina bei Zimmertemperatur.⁴⁾

	Chlorid	Diff.	Sulfid	Diff.	Carbid	Diff.
La .	64,3 ⁵⁾		76,2 ⁹⁾		32,4 ¹⁰⁾	
Ce .	62,9 ⁶⁾	1,4	75,0 ⁹⁾	1,2	31,4 ¹⁰⁾	1,0
Pr .	61,5 ⁷⁾	1,4	74,0 ⁹⁾	1,0	32,3 ¹⁰⁾	—0,9
Nd .	60,6 ⁸⁾	0,9	74,3 ⁹⁾	—0,3	32,7 ¹⁰⁾	—0,4
—	—	2·0,5	—	2·3,0	—	2·1,5
Sm .	59,6 ⁸⁾		68,2		29,8 ¹⁰⁾	

Herrn Professor Dr. W. BILTZ danken wir für die Unterstützung der Untersuchung, dem Freiherrn Dr. Dr. ing. E. h. C. AUER VON WELSBACH für die Überlassung von Material.

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei G. v. HEVESY, *Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaus*, Berlin 1927; die Werte für die Chloride sind etwas verändert, um die neusten Messungen zu berücksichtigen.

²⁾ Bei den Sulfiden findet sich an einer Stelle, bei den Carbiden zweimal ein geringer Anstieg; doch könnte dies auf Ungenauigkeit der Messung bzw. mangelnde Reinheit der Präparate zurückzuführen sein.

³⁾ Die Oxyde sind nicht vergleichbar, da der Gittertypus wechselt; bei den Sulfat-octohydraten ist der Sprung Nd-Sm ebenfalls größer als bei den benachbarten Elementen.

⁴⁾ Zum Teil bei 0° ; der Temperaturunterschied ist unwesentlich.

⁵⁾ Nach W. KLEMM, J. ROCKSTROH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 248.

⁶⁾ Nach F. BOURION, *Ann. Chim. Phys.* (8) **21** (1910), 49.

⁷⁾ Nach G. P. BAXTER, C. F. HAWKINS, *Journ. Am. Chem. Soc.* **38** (1916), 266.

⁸⁾ Unveröffentlichte Messung.

⁹⁾ Nach W. MUTHMANN, L. STÜTZEL, *Ber.* **32** (1899), 3416.

¹⁰⁾ Nach H. MOISSAN, *Compt. rend.* **123** (1896), 148; **131** (1900), 595, 924.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1927.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. XLI.¹⁾**Über Uranoxyde.**Von WILHELM BILTZ und HELMUT MÜLLER.²⁾

Mit 15 Figuren im Text.

Die 1908 veröffentlichte erste Abhandlung dieser Arbeitsreihe über systematische Verwandtschaftslehre betraf die Temperaturabhängigkeit der Valenz zwischen Metallen und Sauerstoff³⁾; sie mußte sich auf die Auswertung calorimetrischer Daten und von anderen Autoren, vorzugsweise von LOTHAR WÖHLER beigebrachter Dissoziationsmessungen beschränken. Inzwischen sind durch diesen Autor und auch zum Teil von anderer Seite⁴⁾ wesentliche, neue Beiträge zu der Frage geschaffen worden. Die Systematik des Arbeitens, die Fragestellung und die Auswertung haben durch Untersuchungen an experimentell leichter zu behandelnden Systemen (Ammoniakaten, Hydraten, Thiohydraten, intermetallischen Verbindungen, Halogeniden) in diesem Laboratorium und erfreulicherweise auch anderswo Förderung erhalten. Wenn wir uns mit dem Vorliegenden an die experimentelle Erkundung des Zusammenhanges zwischen den Valenzahlen und den Energiegehalten der einfachen Verbindungen des Urans, Wolframs und Molybdäns begeben, so geschieht dies, weil die Mannigfaltigkeit der binären Verbindungen hier sehr groß ist, und zwar hinsichtlich des Oxydproblems nicht ohne vorherige Vereinbarung mit Herrn LOTHAR WÖHLER.⁵⁾ Der hier gebotene Bericht

¹⁾ Abhandlung 40, W. KLEMM, Die Ammoniakate der Indiumhalogenide, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **163** (1927), 240.

²⁾ Eine ausführlichere Darstellung des Materials findet sich bei H. MÜLLER, Hannover, Diplomarbeit 1925, Dissertation 1927.

³⁾ Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl., 31. Okt. 1908.

⁴⁾ Vgl. unter anderem A. SIMON und TH. SCHMIDT, *Koll.-Z.*, ZSIGMONDY-Festschrift **36** (1925), 75; *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 191.

⁵⁾ Ich würde es als praktisch begrüßen, wenn recht oft dem Fortschritte unserer Kenntnisse auf einem vielbearbeiteten Gebiete durch ähnliche Vereinbarungen gedient würde.

W. BILTZ.

über Uranoxyde betrifft eine siebenjährige Arbeitsperiode. 1920 begann im Clausthaler Laboratorium E. v. SCHROEDER, zunächst unter Leitung von W. BILTZ, später von G. F. HÜTTIG, eine Untersuchung über Uranoxyde.¹⁾ In Hannover wurde die Arbeit durch die Verfasser dieser Abhandlung wieder aufgenommen.

I. Präparatives und Analytisches.

Zur Reinigung des käuflichen Uranylnitrats, insbesondere zur Beseitigung von Natrium, bediente man sich des Verfahrens von E. WILKE-DÖRFURT²⁾ mit bestem Erfolge, wenn man, wie dieser Autor empfiehlt, jedesmal nur wenig, etwa 3 g, Rohmaterial in Arbeit nahm. Das gereinigte Uranylnitrat ließ im Spektrum die Natriumlinie nur im ersten Augenblicke des Glühens erkennen.

Da Urantetroxyd nach den Clausthaler Versuchen von HÜTTIG und E. v. SCHROEDER³⁾ in wasserfreiem Zustande nicht zu erhalten ist, kam als höchstes, dem Abbaue zu unterwerfendes Oxyd nur UO_3 in Frage.

1. Darstellung von Urantrioxyd. Als Ausgangsmaterial empfiehlt sich nicht Uranylnitrat, weil Nitratrete schwer zu beseitigen sind. Wir wählten Urantetroxydhydrat, wie man es durch Fällern einer Lösung von 20 g Uranylnitrat in 200 cm³ Wasser mit 3%igem bis 10%igem Wasserstoffsuperoxyd, Absaugen unter Verwendung eines Membranfilters, Auswaschen und Trocknen bei 60 bis 70° nitratfrei als hell schwefelgelbes Pulver erhielt. Über die Temperatur, die Urantrioxyd verträgt, ohne sich zu zersetzen, bestehen Meinungsverschiedenheiten in der Literatur. Die Präparate, die E. v. SCHROEDER aus Urantetroxydhydrat bei 500° im Sauerstoffstrome erhalten hatte, zeigten im allgemeinen keine reine Orange-farbe, sondern erschienen nach gelbbraun, bisweilen auch grünstichig verfärbt. H. MÜLLER bediente sich folgender Arbeitsvorschrift, die berücksichtigt, daß UO_3 auffällig hygroskopisch ist, und einen Abbau über das UO_3 hinaus sicher vermeidet, aber vielleicht ein geringes Plus an Wasser oder Sauerstoff in Kauf nimmt: etwa 5–10 g getrockneten Tetroxyds wurden in einem Wägegias (ohne Deckel) in

¹⁾ E. v. SCHROEDER, Diss., Göttingen 1922. Ein Teil der Ergebnisse E. v. SCHROEDER's diente einer theoretischen Auswertung durch G. F. HÜTTIG, *Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem.* 18 (1924), 5.

²⁾ Wissenschaftl. Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern I (1920), Heft 1.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 121 (1922), 243.

einen auf 350° vorgeheizten Heraeus-Tiegelofen eingesetzt. Durch die Deckelöffnung des Ofens wurde ein lebhafter Sauerstoffstrom eingeführt und 3—5 Stunden eine Temperatur von 350° (gemessen durch ein in dem Oxydpulver befindliches Thermoelement) aufrecht erhalten. Zuletzt wurde 1/2—1 Stunde bis 400° erhitzt; das Wägegglas wurde im Tiegelofen mit seinem Deckel verschlossen und im Exsiccator der Abkühlung überlassen. Die Farbe der so erhaltenen Oxyde war stets rein orange. Die Analysen (Tabelle 1) zeigen fast

Tabelle 1.
Analysen von Uranoxyden.
Urantrioxyd; ber. 83,23% U.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Ein- wage	Glüh- rück- stand ¹⁾	Aus- wage U ₃ O ₈	¹ / ₂₀ KMnO ₄ f=1,053	UO ₂	in UO ₃ umge- rechn.	UO ₃ im Glüh- prod.	Gesamt- UO ₃ (6 + 7)	U %	For- mel UO _x	Ver- fahren
1.	0,2026	—	0,1985	—	—	—	—	—	83,08	3,03	} Glühen
2.	0,6508	—	0,6373	—	—	—	—	—	83,05	3,04	
3.	0,1615	0,1580	—	7,84	0,0558	0,0591	0,1022	0,1613	83,12	3,02	
4.	0,3238	0,3172	—	15,15	0,1078	0,1141	0,2094	0,3235	83,15	3,02	} Maß- analyt.
5.	0,3138	0,3074	—	14,68	0,1044	0,1106	0,2030	0,3136	83,18	3,01	
6.	0,2706	0,2650	—	14,30	0,1017	0,1077	0,1633	0,2710	83,35	2,97	
7.	0,3996	0,3902	—	18,70	0,1330	0,1409	0,2572	0,3981	82,91	3,07	

durchweg einen etwas zu geringen Urangehalt. Für die tensi-
metrische Weiterverwendung machte ein geringes Plus an Wasser
oder Sauerstoff nichts Wesentliches aus, da noch eine besondere Vor-
behandlung im Tensimeter erfolgte. Ein nennenswerter Wassergehalt
war aber darum nicht zu befürchten, weil Trioxydhydrat, wie HÜTTIG
und E. v. SCHROEDER gezeigt haben, bei 300° das letzte halbe Mol
H₂O verliert.

Urantrioxyd ist, wie hier in Übereinstimmung mit V. M. GOLD-
SCHMIDT und L. THOMASSEN²⁾ röntgenographisch sich ermitteln ließ³⁾,
amorph. Man versuchte, Urantrioxyd zum Kristallisieren zu
bringen, und erhitzte dazu einige Gramme, die im Vakuum bei 350°
nachgetrocknet waren, in Einschmelzrohren unter 1 Atmosphäre
Sauerstoff bis zu 38 Tagen auf 350—400°. Die Präparate waren

¹⁾ Aber nicht richtig d. h. nicht im Sauerstoffstrom erkaltet.

²⁾ Videnskapsselskapets Skrifter I, Math.-naturw. Kl. 1923, Nr. 2.

³⁾ Die Bilder für diese Arbeit sind im allgemeinen mit Kupferstrahlung, Be-
lichtung etwa 3 Stdn., 12—13 Milliamp., 30000 Volt aufgenommen worden; nur
hier, wo es sich um den Nachweis von Kristallisationsspuren handelte, mit längerer
Belichtung.

äußerlich unverändert und gaben keine Interferenzen. Auf Anraten Herrn RINNE's, Leipzig, mit dem diese Kristallisationsfrage besprochen wurde, wiederholten wir den Versuch mit Urantrioxyd, das zuvor unter starkem Drucke zu Pastillen gepreßt war.

Pressung in Atm. pro cm^2	Dauer der Er- hitzung in Tagen	Röntgenbefund.
640	11	Sehr schwache Interferenzen.
750	22	Keine Interferenzen; starker Schleier.
1000	28	Sehr schwache Interferenzen.
1500	42	„ „ „

Die Interferenzstreifen ließen sich, soweit überhaupt erkennbar, als dem U_3O_8 -Gitter zugehörig kennzeichnen. Die Preßstücke waren in ihrer Farbe oberflächlich etwas heller (Hydratation), im Innern unverändert. Eine nachträgliche Prüfung einiger Pastillen ergab einen Gehalt von etwa 1% Wasser, das bei der Pressung und Handhabung aufgenommen war. Eigenkristalle von Urantrioxyd konnten demnach nicht erhalten werden; bestenfalls ergab sich eine Andeutung einer Kristallisation unter der mineralisierenden Wirkung von etwas Wasserdampf zu einer Phase, die die Zusammensetzung von UO_3 besitzt, aber vielleicht als eine Lösung von viel Sauerstoff in U_3O_8 anzusprechen wäre, wie wir solche Lösungen niedrigeren Sauerstoffgehaltes bei den Abbauprobieren regelmäßig erhielten.

2. Darstellung von Triuranoktoxyd. Die Frage nach der präparativen Herstellung von U_3O_8 betrifft zugleich die nach der gewichtsanalytischen Bestimmung des Urans als Oxyd. Wie sich aus einer Isotherme roh extrapolieren läßt, besitzt U_3O_8 bei etwa 900° schon den Sauerstoffdruck der Luft. Es ist daher nicht ratsam, wie R. SCHWARZ¹⁾ empfiehlt, die Temperatur bis über 1100° zu steigern. Zutreffende Ergebnisse können so nur erhalten werden, wenn durch langsame Abkühlung in Luft Gelegenheit zur Wiederaufnahme des Sauerstoffs gegeben ist.²⁾ Einfacher erhält man zuverlässige Präparate, wenn man der älteren Vorschrift von ZIMMERMANN³⁾ folgend, im Sauerstoffstrome glüht (Tiegelofen bei etwa $900\text{--}1000^\circ$) und im

¹⁾ *Helv. chim. acta* 3 (1920), 332.

²⁾ 8 Uranoxydproben, die so, ohne Gelegenheit gehabt zu haben, sich wieder zu oxydieren, maßanalytisch auf den Gehalt an UO_2 geprüft wurden, enthielten zwischen 29,9 und 33,9% U als UO_2 , während reines U_3O_8 28,3% U als UO_2 enthält.

³⁾ *Ann.* 232 (1886), 273.

Sauerstoffstrome erkalten läßt. Auch Urandioxyd, selbst wenn es vorher sehr hohen Temperaturen, also einer Sinterung ausgesetzt gewesen war, ließ sich ohne weiteres zu U_3O_8 oxydieren. Braune, UO_2 -haltige Präparate, die im Wasserdampfgleichgewicht bei Temperaturen unter 600° erhalten waren, begannen schon beim Anwärmen an der Luft die dunkle Farbe von U_3O_8/UO_2 -Lösungen anzunehmen; sie verfärbten sich bei 600° nach moosgrün. Zur präparativen Darstellung benutzte man indessen auch hier meist das Urantetroxydhydrat als Ausgangsmaterial.

Bei der Verarbeitung kleiner Mengen kommt man in Luft ohne weiteres zum Ziele, wenn man einen Porzellantiegel verwendet und eine Temperatur unter 800° bei Fernhaltung von Flammgasen, oder wenn man in einem indifferenten Gasstrome (CO_2) auf 600° erhitzt; letzteres war von Wert zur Herstellung möglichst lockerer Präparate. Titrimetrische Beleganalysen für die Zusammensetzung einiger reiner U_3O_8 -Präparate finden sich in Tabelle 2.

U_3O_8 , das unterhalb 800° erhalten war, besitzt eine moosgrüne Farbe; höher geglühtes, dicht gebranntes U_3O_8 erscheint fast schwarz, gibt aber auf Porzellan den kennzeichnenden grünen Strich.

3. Darstellung von Urandioxyd. Zur Reduktion wurde U_3O_8 bei 900° im Wasserstoffstrome geglüht. Die im Wasserstoffstrome erkalteten Präparate besaßen braune Farbe. Ber. 88,16% U. Gef. (gewichtsanalytisch) 88,13 und 88,10% U. Als sehr dicht gebrannte U_3O_8 -Präparate (Reste aus den Tensionsversuchen) zu UO_2 reduziert wurden, erhielt man Produkte von dunkler, braunvioletter Farbe, übrigens von der normalen, mittleren Dichte. Durch Abbau im Hochvakuum kamen wir unter Präparate vom Sauerstoffgehalte 2,15 nicht herunter; sie besaßen ein tiefschwarzes Aussehen. Es scheint damit nicht recht vereinbar, daß das von E. FRIEDERICH und L. SITTING¹⁾ aus U_3O_8 bei 1100° im Stickstoffstrome erhaltene blauschwarze Präparat die Zusammensetzung von UO_2 besessen hat.

4. Die analytische Kontrolle unserer Präparate war von entscheidender Wichtigkeit, weil die Drucke der Uranoxyde sich mit wechselndem Sauerstoffgehalte zum Teil sehr stark ändern; eine Außerachtlassung der Zusammensetzung des Bodenkörpers hat älteren Arbeiten manches von ihrer Bedeutung genommen und mehr noch als in den früheren Untersuchungen zur syste-

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 145 (1925), 138.

matischen Verwandtschaftslehre erwies sich hier die Berücksichtigung der jeweiligen Bodenkörperkonzentration als das Wichtigste. Die analytische Kontrolle stellte hohe Ansprüche; denn erstens ist die Differenz des Urangehaltes aller in Betracht kommender Oxyde an sich nur 4,93%: UO_3 83,23% U; U_3O_8 84,81% U; UO_2 88,16% U. Und zweitens läßt der Steilabfall der Drucke in den Isothermen (vgl. S. 266 und 279) unmittelbar unterhalb der Konzentration von UO_3 und U_3O_8 eine Meßgenauigkeit der Bodenkörperzusammensetzung auf drei Ziffern der Atomzahl des Sauerstoffs wünschenswert erscheinen; ändert sich doch z. B. bei 500° der Sauerstoffdruck zwischen $\text{UO}_{2,925}$ und $\text{UO}_{2,900}$ von 700 mm auf 100 mm.

Über die tensieudiometrische Begutachtung der Bodenkörperzusammensetzung und die Kontrolle durch Wägung des Zersetzungsgefäßes wird später, S. 265 und 278, berichtet. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Urans wurde mit Beleganalysen soeben bei der präparativen Darstellung von U_3O_8 abgehandelt. Dies Verfahren ist das einzige, das sich bei Massenbestimmungen bequem anwenden läßt, wenn es sich um Oxyde mit wesentlich weniger Sauerstoff, als U_3O_8 enthält, handelt; denn solche Oxyde werden von Schwefelsäure und selbst von Flußsäure nur sehr schlecht gelöst, lassen sich also nicht ohne weiteres zur Titration bringen.

Von den maßanalytischen Verfahren steht das von BOLLER angegebene, von TREADWELL¹⁾ übernommene, an erster Stelle. UO_3 -haltige Präparate, U_3O_8 -Präparate, die bei Temperaturen unter 600° hergestellt waren, oder die ihrer Herkunft nach, aus Uranyloxalat erhalten, besonders locker waren, lösten sich ohne weiteres unter den von BOLLER angegebenen Bedingungen in Schwefelsäure. Bei hochgeglühtem U_3O_8 mußte bis zu $\frac{3}{4}$ Stunden mit mehrfach erneuerter Schwefelsäure gekocht werden. Die Titrationsergebnisse (vgl. z. B. Tabelle 2, Nr. 3–6) sind einwandfrei. Sollten UO_3 -haltige Präparate in

Tabelle 2.

Analysen von Uranoxyden; Ber. für U_3O_8 : 84,81% U.

Nr.	Einwage	$\frac{1}{20}$ KMnO_4	UO_2 Prozent	Gesamt-U Prozent	Verfahren nach
1	0,3011	14,27	32,01	84,81	} LUNDELL und KNOWLES
2	0,2504	11,87	32,02	84,81	
3	0,2389	11,19	31,64	84,78	
4	0,2392	11,32	31,97	84,80	} BOLLER
5	0,2122	10,08	32,09	84,81	
6	0,2576	12,41	32,54	84,84	

¹⁾ Lehrb. d. analyt. Chem. II (1921), S. 531; der dort angegebene, auf das früher gültige Atomgewicht des Urans bezogene Umrechnungsfaktor bedarf der Korrektur.

dieser Weise analysiert werden, so verglühte man sie zunächst bis etwa U_3O_8 und titrierte den ausgewogenen Glührückstand; die Berechnung auf den Prozentgehalt der Einwage an Uran wird dann freilich etwas umständlich. Die Analysen 3—7 der Tabelle 1 sind auf diese Weise ausgeführt.

Die in einer ausführlichen Arbeit über die Bestimmungsmethoden des Urans neuerdings von G. E. F. LUNDELL und H. B. KNOWLES¹⁾ empfohlene Methode, Uranoxyde in Flußsäure zu lösen, die Lösung mit einer halbverdünnten Schwefelsäure und einer Borsäurelösung zu versetzen und mit Permanganat zu titrieren, erwies sich, abgesehen von sehr schwer löslichen sauerstoffarmen Oxyden ($UO_{2,55}$) als vortrefflich, wenn man Reagenzien benutzte, die selbst keine nennenswerten Mengen Permanganat verbrauchten. Man machte bei Versuchen, bei denen weniger reine Reagenzien zunächst mit Permanganat austitriert und dann benutzt wurden, die Erfahrung, daß der Umschlagpunkt der eigentlichen Analyse unscharf und die Bestimmung unbrauchbar wurde. Aus der Silicatanalyse ist bekannt, daß Manganosalze bei Gegenwart von Flußsäure durch Permanganat oxydiert werden. Auch hier machte sich das geltend, wenn neben Uranosalz von vornherein zweiwertiges Mangan vorhanden war; wird das zweiwertige Mangan erst während der Titration gebildet, so stört es nicht, da unter diesen Umständen die Oxydation des Uranosalzes offenbar schneller als die des Mangans verläuft. Ist man auf permanganatverbrauchende Reagenzien angewiesen, kann man sich also so helfen, daß man den Verbrauch im Blindversuche feststellt und ihn von dem in der Analyse erhaltenen abzieht; vorzuziehen ist die Verwendung reinsten Reagenzien, insbesondere reinsten Flußsäure. Belege für die Methode von LUNDELL und KNOWLES geben Tabelle 2, Nr. 1 und 2, und Tabelle 3.

Tabelle 3.
Analysen eines Abbaupräparates.

Nr.	Einwage	$\frac{1}{20} KMnO_4$	UO_2 Prozent	Gesamt-U Prozent	Verfahren nach
1	0,2488	12,80	34,75	84,95	BOLLER
2	0,2471	12,54	34,28	84,92	} LUNDELL und KNOWLES
3	0,2157	10,86	34,01	84,90	

II. Abbau des Urantrioxyds.

Die Aufgabe war, die Sauerstoffzersetzungsdrucke von Uranoxydpräparaten zwischen der Zusammensetzung UO_3 und U_3O_8 zu-

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 47 (1925), 2637.

nächst bei gegebener, gleichbleibender Temperatur zu messen und dann bei anderen Temperaturen mehrere solcher Isothermen aufzunehmen. Vorversuche hatten gezeigt, daß lediglich mit Aufnahme einer Tensionskurve, etwa für reines UO_3 als Ausgangsstoff dem Problem nicht gedient ist, weil der Zersetzungsdruck im höchsten Maße von der Bodenkörperzusammensetzung abhängt. Die Fragestellung war also die gleiche, wie bei den sehr zahlreichen Untersuchungen dieses Laboratoriums über Ammoniakate, und das Gerät brauchte sich daher grundsätzlich nicht zu ändern.

1. Versuchsanordnung. An ein Tensieudiometer der üblichen Bauart war mittels eines Hahnzwischenstückes eine Quarzbirne als Substanzgefäß geschaltet (Fig. 1); der Vakuummantel der

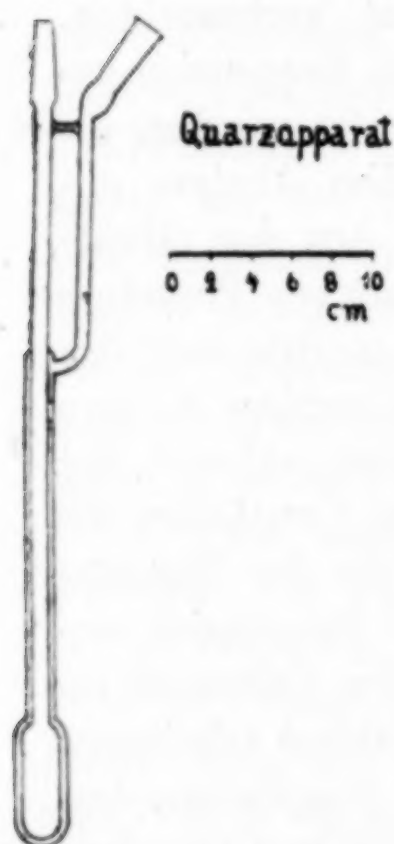


Fig. 1.

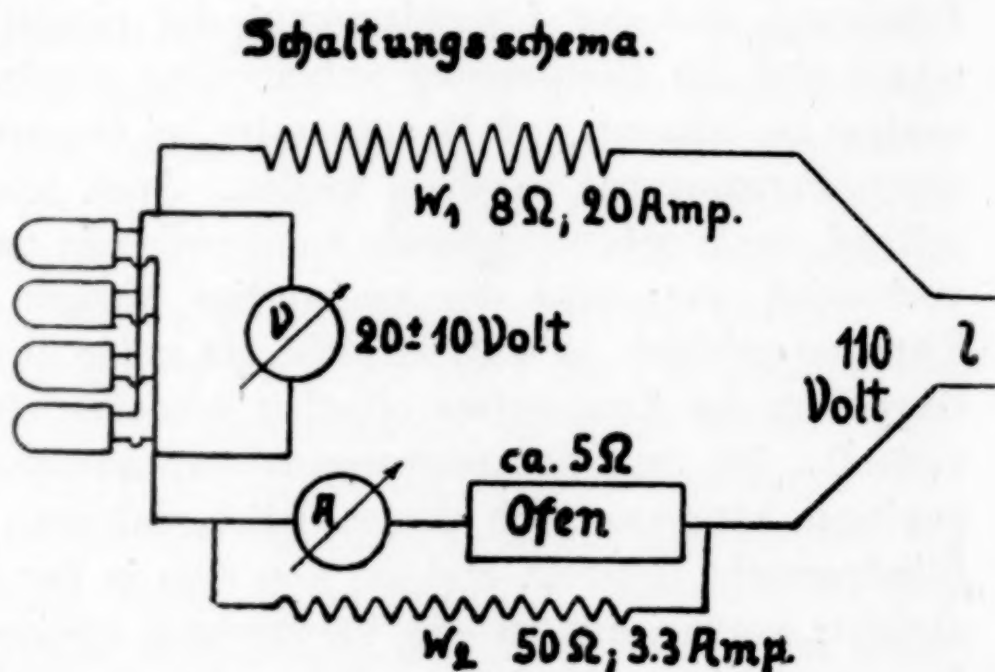


Fig. 2.

Birne kam vorerst noch nicht zur Wirkung; er war für spätere Versuche bei sehr niedrigen Drucken vorgesehen. Zur Heizung der Birne diente ein Heraeus-Senkofen, in den ein 16 cm langer Kupferblock von 6 cm Durchmesser ähnlich eingebaut war, wie das Fig. 5 für den später zu schildernden Edeleisenblock erkennen läßt. Der Kupferblock besaß Bohrungen für die mit einer Asbesthülle vom Kupfer getrennte Birne und für das Thermoelement. Da eine Asbestabschirmung die Erwärmung der über dem Ofen befindlichen, gefetteten Quarz-Glasschliffstelle der Birne nicht hinreichend verhinderte, wurde diese Stelle durch einen Ventilator gekühlt. Die Schaltung der Heizstromleitung geht aus Fig. 2 hervor. In der Wechselstrom-

leitung von 110 Volt lag ein Satz von vier parallelgeschalteten Eisenwiderstandslampen zu je 5 Amp., die Spannungsschwankungen im Netz wirksam ausglich, wenn ihre am Voltmeter V abzulesende Klemmenspannung 20 ± 10 Volt betrug. Nach dem Bedarf an Heizstrom richtete sich die Zahl der einzuschaltenden Lampen. Wurde für den Ofenstromkreis eine zwischen 5, 10, 15 oder 20 Amp. liegende Stromstärke verlangt, so konnte dies mittels des dem Ofen parallelliegenden Widerstandes W_2 erreicht werden. Bei guter Kontrolle der an den Eisenlampen liegenden Spannung, von der ihre Ausgleichwirkung abhängt, ließ sich ohne erhebliche Nachhilfe hinreichende Temperaturkonstanz erhalten. Innerhalb einer Versuchsreihe von vier Tagen wurden beispielsweise bei 600° nur Schwankungen von $\pm 2^\circ$ beobachtet. Wie die späteren Tabellen 4 und 6 zeigen, war die Temperaturkonstanz oft noch viel besser. Das Temperaturgefälle im Ofen war gering: Beispielsweise zeigte ein Thermoelement in den Abständen a cm von der oberen Stirnfläche des Kupferzylinders die nachfolgenden Temperaturen:

a	0	1	3	5	7	9
t°	887	961	977	981	981	981

Von der Ofenmitte (9 cm) nach oben herrschte demnach auf einer Strecke von 4 cm Temperaturkonstanz, was mehr als ausreichend zu einer gleichmäßigen Erwärmung der Birne war.

Hätte man die Uranoxyde Sauerstoff stets gegen das Vakuum entwickeln lassen, so wären unter Umständen die Sauerstoffverluste der Bodenkörper zu groß geworden. Man verhinderte das durch Einfüllen („Vorlegen“) eines passenden Sauerstoffdruckes. Es wurde elektrolytischer, zwischen Nickelelektroden aus 30%iger Kalilauge entwickelter Sauerstoff benutzt, der in üblicher Weise über 200° warmen Palladiumasbest¹⁾ und die Trockenmittel geleitet war.

2. Ausführung der Druckmessungen. Das Quarzgerät wurde bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Verwendet wurde eine Wage, deren Kastenboden ein kreisförmiges Loch besaß, in dem ein Glaszylinder hing; dieser nahm bei den Wägungen den langen Quarzapparat auf. Die Genauigkeit der Wägungen betrug bei der Belastung mit dem etwa 120 g schweren Quarzgerät 0,5 mg. Innerhalb dieser Wägegenauigkeit blieb das Gewicht des Quarzgerätes auch

¹⁾ Das Palladium-Asbestrohr sollte sich auf einem absteigenden Aste der Leitung befinden; es kommt sonst vor, daß es durch zurücktropfendes, kaltes Kondenswasser zum Zerspringen gebracht wird.

nach dem Reinigen mit Salpetersäure und Ausglühen konstant. Die Substanz wurde eingefüllt, das Zuleitungsrohr der Birne mit einem Wischer von anhaftender Substanz befreit, das Quarzgerät wiederum gewogen und die Beschickung am Tensimeter im Vakuum einer Gaede-Ölpumpe $\frac{1}{2}$ –1 Tag bei 350° getrocknet; gelegentliche Tensimeterablesungen ließen den Fortschritt der Trocknung beurteilen; eine dritte Wägung ergab die Menge wasserfreier Substanz.

Die Beobachtungsdaten für die sechs Isothermen finden sich in Tabelle 4 und auf der Isothermentafel Fig. 3. Die Mehrzahl der Bodenkörperzusammensetzungen wurde volumetrisch nach dem Prinzip

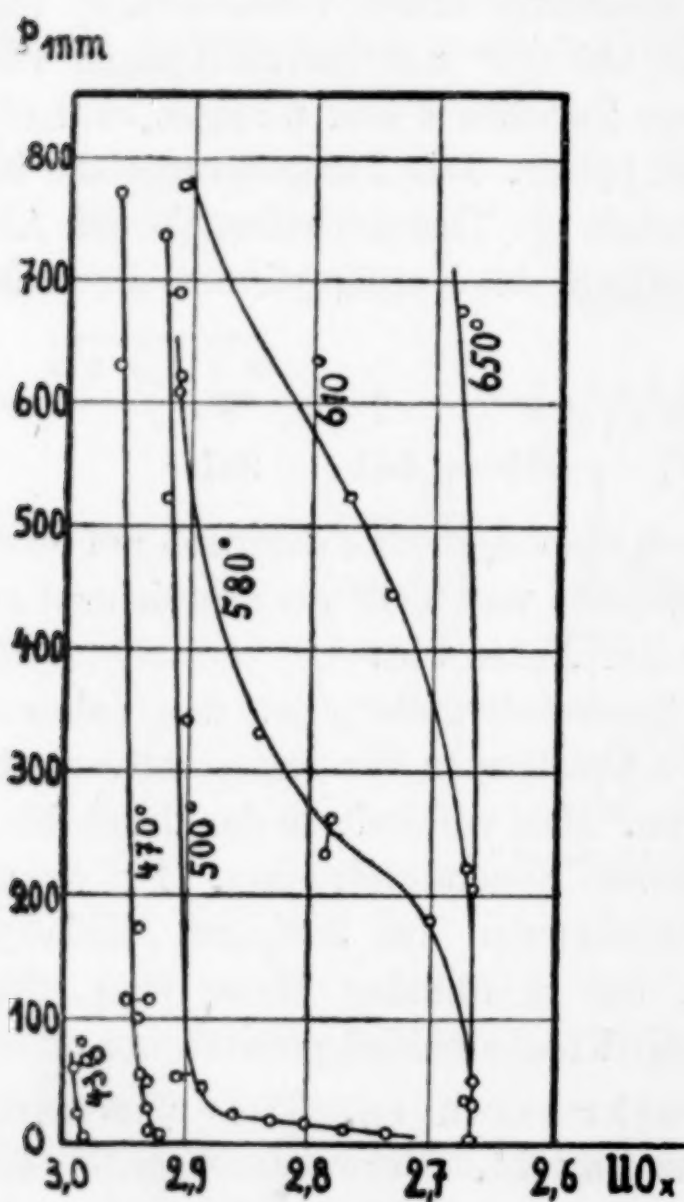


Fig. 3.

des Tensieudiometers bestimmt. Die Kontrollen durch Wägung des Apparates und durch Analysen der Substanz verliefen zufriedenstellend. Zwischen den Sauerstoffgehalten 3,0 bis 2,9 Atomen fallen die Drucke außerordentlich steil. Es ist höchstens für die niedrigste Temperatur 438° zulässig, bis zur Ordinatenachse zu extrapolieren, also einen Zersetzungsdruck des reinen UO_3 von theoretischer Zusammensetzung zu ermitteln. Die Gestalt der Isothermen rechts von 2,9 ließ sich nur für Temperaturen zwischen 500 und 610° festlegen, weil die Drucke bei 470° zu klein oder bei 650° zu hoch werden. Man bemerkt die Kontinuität, die keinerlei Phasen konstanter

Zusammensetzung im Bodenkörper erkennen läßt. Es liegt also ein einphasiger Stoff wechselnder Zusammensetzung vor.

Vereinzelte ältere Erfahrungen über die Hitzebeständigkeit von UO_3 lassen sich hier einreihen. Wie A. FISCHER¹⁾ beobachtete, zersetzt sich UO_3 in einer offenen Schale an der Luft zwischen 470 und

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 81 (1913), 202.

Tabelle 4.
UO₃-Abbau.

Serie I	3,7056 g UO ₃ mit 83,35% U	Serie VI	3,3177 g UO ₃ mit 82,91% U
Serie II	3,8143 g UO ₃ „ 83,18% U	Serie VII	2,7002 g UO ₃ „ 82,91% U
Serie III	3,6043 g UO ₃ „ 83,15% U	Serie VIII	6,5413 g UO ₃ „ 83,05% U
Serie IV	3,8778 g UO ₃ „ 83,12% U	Serie IX	4,7100 g UO ₃ „ 82,96% U
Serie V	4,9276 g UO ₃ „ 82,73% U	Serie X	4,3998 g UO ₃ „ 82,91% U

Serie	t°	pO ₂ mm vorgelegt	p mm	Einstell- dauer in Stunden	Konst. i. Stund.	Formel UO _x	Art der Analyse
1.							
II	438	96	(96)	10	—	—	volum.
II	438	57	60,0	16	5	2,992	
II	438	20	22,7	3	12	2,988	
II	438	—	4,0	6	7	2,983	
2.							
I	470	746	770	16	12	2,961	volum.
II	467	617	630	14	11	2,959	„ 2,959 Wägung ¹⁾
III	468	116	173	40	5	2,938	„
IV	470	67	115	16	6	2,950	„
V	473	27	115	12	2	2,931	„
IV	472	90	98,8	5,5	1,5	2,940	„
IV	468	51	54,0	19	5	2,937	„
III	470	43	48,0	12	2	2,931	„
IV	472	23	26,5	10	2	2,933	„
IV	468	3	7,0	10	2	2,931	„ 2,935 Wägung ¹⁾
III	470	—	6,0	12	3	2,920	{2,916 Wägung ¹⁾
IV	470	—	3,5	11	2	2,923	{2,92 Analyse
IV	473	—	3,3	11	6	2,918	„
IV	468	—	1,0	6	4	2,916	„ 2,920 Wägung ¹⁾
3.							
I	500	721	736	10	12	2,924	volum.; 2,926 Wägung ¹⁾
II	500	671	687	11	9	2,912	„
VI	500	483	524	10	4	2,920	„
II	501	337	342	4	7	2,901	„
VII	500	—	52	6	5	2,910	„
IV	498	—	44	ca. 50	5	2,886	„
VII	498	—	23	110	—	2,859	„
VII	500	—	19	14	2	2,829	„
IV	501	—	17,5	22	2	2,802	„
VII	500	—	10	10	2	2,771	„
IV	501	—	6	19	1	2,727	{2,74 Wägung ¹⁾
							{2,74 Analyse
4.							
VIII	580	521	620	0,25	1	2,912	volum.; 2,908 Wägung ¹⁾
IX	578	545	607	0,15	3	2,918	„ 2,918 Wägung ¹⁾
VIII	580	189	330	123	—	2,843	„
VIII	580	71,5	260	120	—	2,770	„ 2,79 Analyse
IX	581	140	(140)	24	—	—	„
IX	582	64	235	125	—	2,787	„
IX	580	49	180	69,5	7	2,700	„
IX	581	—	34	19	4	2,673	„
IX	580	—	3,0	12	2	2,671	{2,666 Wägung ¹⁾
							{2,664 Analyse

¹⁾ d. h. Wägung des Gerätes.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Serie	t°	p_{O_2} mm vorgelegt	p mm	Einstell- dauer in Stunden	Konst. i. Stund.	Formel UO_x	Art der Analyse
5.							
X	610	654	775	1	15	2,910	volum.; 2,910 Wägung
X	610	384	524	138	—	2,769	„
X	610	402	443	44	—	2,735	„
X	610	152	222	27	9	2,671	„
X	610	19	28	10	1	2,658	„ {2,66 Wägung 2,67 Analyse
6.							
VI	650	538	674	21	1	2,671	volum.
VI	650	202	205	4	3	2,666	„
VI	650	48	50	1,5	2,5	2,664	„
VI	650	—	5	<10	2	2,660	„ {2,66 Wägung 2,66 Analyse

580° zu U_3O_8 . Nach P. JOLIBOIS und R. BOSSUET¹⁾ zersetzt sich UO_3 im Vakuum bei 502° schnell zu U_3O_8 .

Der Kontinuität der Bodenkörper entsprechen die Röntgenaufnahmen. Die Bilder, die teils der Liebenswürdigkeit des Herrn V. M. GOLDSCHMIDT, Oslo, zu verdanken sind, teils im hiesigen Laboratorium hergestellt wurden, zeigen beim Sauerstoffgehalte 2,92 (470°); 2,735 (500°); 2,66 (580°); 2,66 (650°) die Interferenzen des U_3O_8 -Gitters. Andere Interferenzen waren nicht zu finden. Doch ist zu bemerken, daß das UO_2 -Gitter von dem linienreichen des U_3O_8 überdeckt werden kann; man kann also leicht wenig U_3O_8 neben UO_2 finden, aber nicht umgekehrt. Zweifellos liegt eine gewisse Sonderheit im Gebiete oberhalb von 2,9 Atomen Sauerstoff vor. Hier findet sich nicht nur der Sauerstoff extrem locker gebunden, sondern es tritt auch, wenigstens beim reinen UO_3 , Strukturlosigkeit auf; der Stoff ist amorph und, wie die Dichten (Kapitel VII) zeigen, stärker geweitet, „gequollen“, als die Fortsetzung der Molvolumen-Konzentrationslinie erwarten ließe. Eine lückenlose Kontinuität zwischen dem unzweifelhaft amorphen UO_3 und dem ebenso unzweifelhaft kristallisierten U_3O_8 wäre in der Tat seltsam.²⁾

¹⁾ C. r. 174 (1922), 386.

²⁾ Eine entfernte Analogie bildet vielleicht der Fall des Fe/Si-Systems, das zunächst anscheinend völlige Unordnung der Si-Atome zeigt, bis von einer bestimmten Konzentration ab das Fe_3Si -Gitter auftritt. Vgl. A. WESTGREN und G. PHRAGMEN, Koll.-Z., ZSIGMONDY-Festschrift 36 (1925), 88.

III. Zur Frage der Umkehrbarkeit des Urantrioxyd-Abbaues.

Zur Kritik der gegebenen Isothermentafel lassen sich eine Anzahl von Beobachtungen heranziehen, die die Frage betreffen, ob die beobachteten Drucke Gleichgewichtsdrucke sind, ob sie Gleichgewichtsdrucken nahe kommen und ob überhaupt UO_3 aus U_3O_8 durch direkte Oxydation herstellbar ist.

1. Irreversibilität der direkten UO_3 -Zersetzung. Ein Oxyd $\text{UO}_{2,70}$ wurde bei 400° mit dem Sauerstoffdrucke von 72 mm belastet. Nach 24 Stunden war der Druck der gleiche, obwohl er nach der Isothermentafel auf Null hätte zurückgehen müssen. Die Erfahrung deckt sich mit einem Versuchsergebnisse von JOLIBOIS und BOSUET. Die ungezählten Uranbestimmungen, die mit U_3O_8 als Auswage seit 100 Jahren gemacht worden sind, beweisen letzten Endes das Gleiche. Sämtliche Drucke der Tabelle 4 konnten also nur von unten her eingestellt werden.

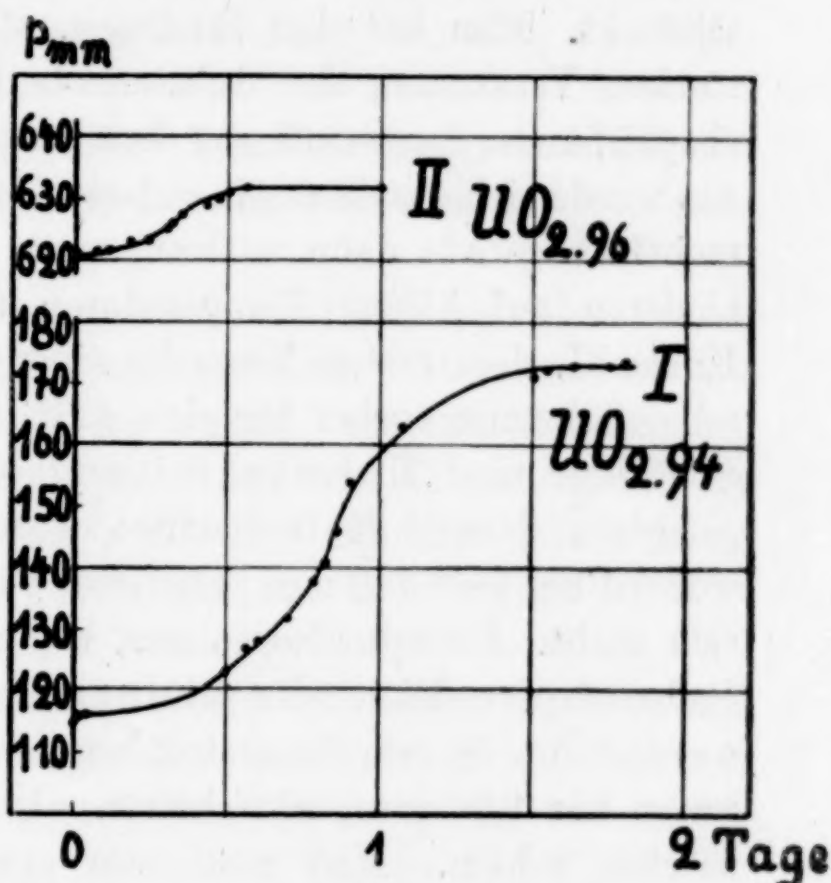


Fig. 4.

2. Einstelldauer und -art. Wie Tabelle 4 zeigt, waren die Einstellzeiten sehr lang. Bei weitem am längsten waren sie in dem Gebiete zwischen $\text{UO}_{2,7}$ und $\text{UO}_{2,85}$. An sich könnte die Langsamkeit der Einstellung nicht wundernehmen, da das bei Mischkristallen immer der Fall ist.¹⁾ Es muß aber gesagt werden, daß im strengen Sinne überhaupt niemals ein Ende der Drucksteigerung erreicht wurde. Das, was unter „Zeit der Konstanz“ in Tabelle 4 angegeben ist, bezieht sich nicht auf eine Druckkonstanz, die ein Schwanken um einen Mittelwert bedeutet, sondern auf eine Periode langsamer Druckerhöhung, wo das Steigen der Quecksilbersäule 0,1 bis 0,2 mm pro Stunde betrug. Man extrapolierte die Druck-Zeitkurven auf die Zeit $z = \infty$, indem man p zum Reziproken der Zeit auftrug

¹⁾ Vgl. W. BILTZ und G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 119 (1921), 123.

und den Wert für $1/z = 0$ aufsuchte. Eine weitere, sehr auffällige Unregelmäßigkeit war das Auftreten der sog. Inkubationszeiten. In Fig. 4 sind einige Druck-Zeitkurven¹⁾ gegeben, an denen man sieht, wie der Druck $1/4$ — $1/2$ Tag zunächst sehr langsam stieg und wie er dann aus äußerlich nicht erkennbarem Anlaß wesentlich stärker zu steigen begann, bis er ein Gebiet sog. „Konstanz“, d. h. der eben geschilderten, nun als endgültig betrachteten, langsamen Steigerung erreichte. Diese Erscheinung blieb bei Temperaturen über 500° aus, und war im wesentlichen auf das Gebiet bei $\text{UO}_{3,0}$ bis $\text{UO}_{2,9}$ beschränkt. Man hat den Eindruck, als ob nach einer anfänglichen, starken Verarmung der Substanzoberfläche eine Nachlieferung von abspaltbarem Sauerstoff aus dem Inneren nur sehr allmählich folgt; das würde sich damit vereinigen lassen, daß die Inkubationserscheinung mehrfach gerade dann auftrat, wenn mit einer gleichen Probe von niederen auf höhere Temperaturen übergegangen wurde, wie bei Kurve II, dem ersten Versuche einer 470° -Isotherme, nachdem dieselbe Substanz vorher für eine 438° -Isotherme gedient hatte. Noch auffälliger sind Unterschreitungserscheinungen, die bei vorgelegtem Sauerstoff beobachtet wurden. Einem Präparate $\text{UO}_{2,92}$ wurden bei 580° 140 mm Sauerstoff vorgelegt. Dieser Druck änderte sich nicht. Es sah also so aus, als ob die Sauerstofftension dieses Bodenkörpers gleich oder kleiner, als 140 mm sei. Dem Präparate wurden nun 64 mm Sauerstoff vorgelegt: Jetzt stieg der Druck und zwar bis 204 mm, also höher, als es nach dem ersten Versuche möglich schien. Man muß also gewissermaßen den Bogen stark anspannen, damit der Vorgang in Lauf kommt.

Hier lassen sich zahlreiche widerspruchsvolle Angaben über die Zersetzlichkeit reinen Urantrioxyds einreihen. Manche Autoren glauben, den Stoff unbeschadet seiner Zusammensetzung an der Luft bis 600° erhitzen zu dürfen. P. LEBEAU²⁾ bemerkt: „Uransäureanhydrid wird an der Luft bis 600° nicht verändert“, was ganz und gar unvereinbar ist mit den Angaben von A. FISCHER und mit allen Daten unserer Isothermentafel. Aber E. v. SCHROEDER machte eine merkwürdige Erfahrung, als 2,5 g UO_3 in einem unbedeckten Porzellantiegel durch einen, mit seinem Lochdeckel verschlossenen Heraeus-Tiegelofen 12 Tage auf 600° erhitzt wurden. Unter diesen Umständen, also unter ruhender Luft, änderte sich die Zusammensetzung nur bis $\text{UO}_{2,98}$. Als man, ohne sonst etwas zu ändern,

¹⁾ Kurve I 470° , $\text{UO}_{2,94}$; Kurve II 470° $\text{UO}_{2,96}$.

²⁾ C. r. 174 (1922), 389.

durch das Tiegeldeckelloch Sauerstoff einleitete, zersetzte sich die Substanz in $\frac{1}{2}$ Tage bis $\text{UO}_{2,68}$. Es erschien paradox, daß die Zersetzung unter Sauerstoff weiter gehen solle, als unter Luft.

Nach dem Abschnitte 1 und 2 dieses Kapitels könnte es also so aussehen, als ob das Beobachtete lediglich ein Gebiet kleiner Zersetzungsgeschwindigkeit eines an sich instabilen Stoffes sei. Freilich kann man bei der Frage nach der Umkehrbarkeit im heterogenen System immer wieder auf die klassischen Fälle hinweisen, wo es, wie beim Kalkspat, zunächst ebenfalls aussichtslos erschien, eine Umkehr zu finden. Die Möglichkeit einer Rückbildung von UO_3 aus U_3O_8 wird durch folgendes gezeigt:

3. Umwandlung oxydischer Uranmineralien. Mit den Uranmineralien, soweit sie unseren Bereich betreffen, ist es folgendermaßen bestellt¹⁾:

Es kommen vor: 1. schwarze Mineralien, als feine Pulver und im Strich bräunlich, gelblich und grünlich. Zusammensetzung zwischen UO_2 und U_3O_8 . Uranpecherz, amorph erscheinend, jedoch nach dem Röntgenbefund nicht frei von Kristallen, die die gleiche Anordnung der Uranatome, wie im UO_2 , aber eine kleinere Gitterkonstante haben. Bröggerit, ein nur sehr wenig der Zersetzung anheimgefallenes, frisches Uranoxyd mit etwa 86,2% U^2) (U_3O_8 enthält 84,81; UO_2 88,16% U); besitzt das Gitter des UO_2 und behält es bei kurzem Glühen. Cleveit, ein unfrisches Uranoxyd, häufig bereits von Verwitterungsprodukten (hydratisches und carbonatisches UO_3) umhüllt; Urangehalt zweier Proben 85,05%²⁾; also schon fast U_3O_8 ; besitzt aber trotzdem das UO_2 -Gitter; nach kurzem Glühen bei 800° wandelt sich das Gitter in das des U_3O_8 um. Nach GOLDSCHMIDT war der durch Erhitzen nicht umgelagerte Cleveit ursprünglich UO_2 , dessen Gitter später Sauerstoff aufgenommen hat, ohne Gitteränderung zu erfahren; erst beim Glühen tritt diese ein. Die Fähigkeit von UO_2 , Sauerstoff ohne Änderung der Gitterstruktur zu lösen, wird uns noch in Kapitel VII beschäftigen. Es erscheint möglich, daß diese Fähigkeit durch den inneratomaren bzw. innerkristallinen Verlust gasförmiger Produkte der radioaktiven Umwandlung gefördert wird, wobei es mit GOLDSCHMIDT als merkwürdig

¹⁾ Vgl. DANA, System of mineralogy, S. 889 (1892); F. W. CLARKE, Geochemistry, S. 614 (1908); V. M. GOLDSCHMIDT und L. THOMASSEN, Vid. Selskp. Skr. I, Math.-naturw. Kl. 1923, Nr. 2.

²⁾ Diese Angaben betreffen nicht den Urangehalt des Gesamtminerals, sondern den Anteil, der als Uranoxydgemisch in dem Mineral vorliegt.

anerkannt werden muß, daß die radioaktive Evolution keine Störungen in der Lage der Uran- und Sauerstoffatome zur Folge hatte. Es wäre sehr interessant, die Dichte eines von Nebenbestandteilen freien Cleveits zu kennen; aber der natürliche Gehalt an radioaktiven Umwandlungserzeugnissen und an Thoriumoxyd schließt das aus. 2. Gelbe bis orangerote Mineralien, die Uran nur in der Oxydationsstufe des UO_3 enthalten. Gummit, Uranoker, Rutherfordin¹⁾; enthalten beispielsweise 10–15% H_2O ; Rutherfordin enthält Kohlensäure.

Diese UO_3 -Mineralien sind zweifellos Oxydationsprodukte der zuerst genannten. Damit ist das in unserem Zusammenhange wesentliche, die Oxydierbarkeit von U_3O_8 wenigstens bei geologischem Zeitaufwand erwiesen. Allerdings ist zuzugeben, daß chemisch insofern diese Reaktion nicht ganz rein ist, als die Mitwirkung der Verwitterungsagenzien, Wasser und Kohlensäure, nicht ausgeschlossen ist.

4. Oxydation von feinverteiltem U_3O_8 . Wie P. LEBEAU²⁾ berichtet, zeigten U_3O_8 -Präparate, die 1914 durch Verglühen organischer Uranylsalze hergestellt waren, 1919 zum Teil eine braungrüne Farbe, und unter dem Mikroskop fahlbraune Ausblühungen, wie hydratisches UO_3 . Erhitzte er Uranyloxalat im bedeckten Platintiegel auf 350° , so erhielt er tiefgrauschwarzes U_3O_8 . Erhitzte er dieses Präparat 12 Stunden an der Luft auf 350° , so wurde es braunorange und zeigte fast genau eine Gewichtszunahme, wie sie der Übergang in UO_3 verlangt. Auf 800° erhitztes U_3O_8 erwies sich dagegen als inaktiv; es war totgebrannt. Von den sehr zahlreichen Versuchen, die wir zur Wiederholung des Experimentes von LEBEAU angestellt haben, sind einige in Tabelle 5 beschrieben. Ein geschlossener Platintiegel mit 2–10 g Uranyloxalat wurde in einen auf 350° vorgewärmten Heraeus-Tiegelofen eingesetzt und die angegebene Zeit darin belassen; nach Farbe, Analyse und Röntgenbefund war dieses Präparat U_3O_8 oder U_3O_8 -haltig. Diese Oxyde pflegten die äußere kristallinische Beschaffenheit des Uranyloxalats zu zeigen; es waren also offenbar sehr lockere Überbleibsel des Oxalats, das einen wesentlichen Teil seiner Bestandteile als Gas verloren hatte. Bei Versuch Nr. 5 befand sich ein Thermoelement in der Reaktionsmasse; es zeigte durch zeitweiligen Anstieg der

¹⁾ Über noch andere einfache und zusammengesetzte Trioxydhydrate vgl. Zbl. 1927, I, 2528.

²⁾ C. r. 174 (1922), 388.

Tabelle 5.
Feinverteiltes U_3O_8 nach LEBEAU.

N ^o	Vorbehandlung				Nachbehandlung			
	Erhitz.-dauer	Farbe	% U	Röntgenbefund	erhitzt in Std.	Farbe	% U	Röntgenbefund
1	etwa 1 ^h	grauschwarz braun. Rand	85,5 titriert	—	O ₂ ; 12	braun	83,7 titriert	—
2	etwa 10'	schwarz braun. Rand	83,7 titriert	—	O ₂ ; 12	braun	83,0 geglüht	—
3	etwa 45'	schwarz	84,9 titriert	—	O ₂ ; 60	braunrot und rot	83,4 geglüht	rote Teile amorph
4	etwa 15'	tiefschwarz	84,9 titriert	U ₃ O ₈ sehr deutlich	O ₂ ; 20	braun	84,0 titriert	U ₃ O ₈ noch sehr deut- lich
5	etwa 30'	schwarz	85,0 ¹⁾ titriert	—	O ₂ ; 16	braunrot	83,8 titriert und geglüht	—
6	etwa 4 ¹ / ₄ ^h in N ₂	schwarz	84,7 geglüht	U ₃ O ₈ ²⁾ sehr deut- lich	O ₂ ; 16	braun bis rot	83,5 titriert und geglüht	U ₃ O ₈ ²⁾ äußerst schwach

Temperatur auf 550° eine Wärmeentwicklung an, die einer exothermen Bilanz des Oxalatzerfalls und der Reduktion eines primär entstandenen UO_3 durch CO entspricht. Bisweilen wurde beobachtet, wie die Masse nach dem Herausnehmen des Tiegels aus dem Ofen an der Luft pyrophor aufglühte³⁾, vielleicht zufolge einer Oxydation von UO_2 zu U_3O_8 . Ob die Analysen-Unstimmigkeit bei Versuch 5 auf eine Sauerstoff- bzw. Wasseradsorption durch das höchst feinteilige Präparat zurückgeführt werden kann, bleibe dahingestellt.⁴⁾ Durch die Nachbehandlung im Sauerstoffstrom wurde die Farbe sämtlicher Präparate nach braunrot bis braun verändert, der Sauerstoffgehalt nahm bis nahe dem des UO_3 zu⁵⁾ und, was besonders kennzeichnend ist, ausgesuchte, rein rote Teile⁶⁾ erwiesen sich

1) Nach der Glühmethode analysiert enthielt das Präparat nur 82,6 % U.

2) Beide Präparate gleich lange (7 Std.) mit 12—24 Milliampere belichtet.

3) Pyrophore Uranoxyde beobachtete schon PÉLIGOT.

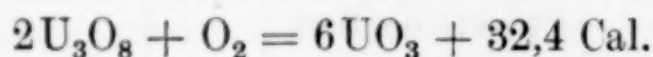
4) Über das Zurückhalten von Gasen durch ein Urantrioxyd berichtet KOHLSCHÜTTER, *Ber.* 38 (1905), 1419.

5) In Versuch 2 darüber hinaus; nach Art der Analyse, durch Verglühen, ist auch hier an adsorbierten Sauerstoff oder adsorbiertes Wasser zu denken.

6) Es war merkwürdig, daß die Pulverklümpchen oftmals innen reiner rot als außen aussahen.

röntgenographisch als amorph. Die direkte Oxydation geeigneter U_3O_8 -Präparate bis UO_3 ist in der Tat erwiesen. Zersetzte man Uranyloxalat im Sauerstoffstrome, so erhielt man, vermutlich infolge der bei der Verbrennung zu hohen Temperatur, inaktives U_3O_8 . Als man Uranyloxalat in indifferenten Gasströmen (N_2 , CO_2) zersetzte, wechselten die Ergebnisse; bisweilen waren die Primärprodukte stark UO_3 -haltig; der beweisendste Versuch der Art ist unter Nr. 6 der Tabelle gegeben.

5. Vergleich der tensimetrischen Messungsergebnisse mit der calorimetrisch bestimmten Bildungswärme von UO_3 . Der Vergleich leidet an beträchtlichen Unsicherheiten. Nach W. MIXTER¹⁾ ist:



Der Wert ist aus zwei vergleichbaren Reaktionen, nämlich Verbrennung bzw. Vereinigung der beiden Oxyde mit Na_2O_2 , abgeleitet. Die Unsicherheit der zweiten Reaktionswärme kann ein bis zwei Einheiten betragen; für U_3O_8 und UO_2 findet MIXTER die Ergebnisse mit Na_2O_2 um 5–11% höher als bei direkter Verbrennung. Wir werden also gut tun, 32 Cal. als oberen Grenzwert der Reaktion zu betrachten; eine etwas unmittelbarere Nachprüfung der Zahlen ist erwünscht.

Die Auswertung der tensimetrischen Messungen hat zu berücksichtigen, daß p von der Konzentration abhängt. Man kann die Energiedifferenz zwischen UO_3 und U_3O_8 aber durch Mittelung finden. Entweder (1) so, daß man für gleiche Konzentrationen von Punkt zu Punkt zusammengehörende p/t -Werte aus der Isothermentafel entnimmt und die aus diesen Tensionswerten folgenden Wärmebeträge nach der Gesellschaftsrechnung addiert. Oder (2) so, daß man die Fläche, die durch eine Isotherme (die Drucke sind hierbei als ihre Logarithmen aufzutragen) und die Achsen des Koordinatensystems begrenzt wird, in ein Rechteck von der Grundlinie 3,00 minus 2,67 verwandelt, dessen Höhe den mittleren Wert von $\log p$ darstellt. Führt man das für mehrere Isothermen durch, so erhält man Werte für eine mittlere Tensionskurve zur Berechnung der integralen Dissoziationswärme. Die obere Grenze der Integration würde der Dissoziationsdruck des theoretischen UO_3 sein; dieser muß extrapoliert werden. Über das vorliegende Verfahren ist auch im Kapitel V bei U_3O_8 berichtet. Die Ungenauigkeit und die kleine Zahl der Be-

¹⁾ Z. anorg. Chem. 78 (1912), 237.

obachtungen läßt die Berechnung nach der Reaktionsisochore nicht immer zu. Die Verwendung der NERNST'schen Näherungsformel setzt im heterogenen System Phasen konstanter Dampfdrucke voraus; diese Bedingung ist für den Fall nicht mischbarer, einheitlicher Bodenkörper sicher, für die hier vorliegenden festen Lösungen aber streng genommen nicht erfüllt. Wenn man trotz dieses Bedenkens die Rechnung ausführt, so ergibt sich nach Verfahren (1) aus den Tensionskurven für die Konzentrationen mit 2,95; 2,85 und 2,75 Atomen Sauerstoff der Wert **32 Cal.**; nach Verfahren (2) für die Isothermen bei 500°, 580° und 610° berechnen sich übereinstimmend **32 Cal.** Die Kombination dieser drei Punkte zu einer p/t -Kurve nach VAN'T HOFF ergab: **34 Cal.**; diese Übereinstimmung bedeutet, daß die Vernachlässigung des eben erwähnten Bedenkens bei der Rechenart nach NERNST keine groben Fehler mit sich bringt.

Wir wollen auf die übertriebene Genauigkeit der Übereinstimmung mit dem calorimetrischen Befunde keinen Wert legen, wohl aber darauf, daß auch thermodynamisch zum mindesten der Richtung nach die Rückoxydationsmöglichkeit des U_3O_8 zum UO_3 sichergestellt ist und daß die tensimetrischen Daten in keinem Widerspruch zu den calorimetrischen stehen. Keine sichere Aussage kann gemacht werden über den energetischen Anschluß der amorphen Komponente einschließlich der Kristallisationswärme in den Zusammensetzungen zwischen UO_3 bis etwa $UO_{2,95}$, welche Gebiete ja auch hinsichtlich der Farbe und des Volumens Eigenheiten aufwiesen.

Zusammenfassend kann man sagen: Die unmittelbare Überführbarkeit von U_3O_8 in UO_3 ist für den geologischen Vorgang wahrscheinlich gemacht, für feinteilige Sonderpräparate erwiesen. Die beobachteten Zersetzungsdrucke sind sicher nicht Gleichgewichtsdrucke; aber es scheint, daß sie in den meisten Fällen solchen recht nahe kommen. Der „chemische Widerstand“ gegen einen glatten Zerfall der UO_3/U_3O_8 -Phase ist besonders bei hohen UO_3 -Gehalten, wo ein wesentlicher, vorher amorpher Anteil in einen Mischkristall eingehen muß, offenbar sehr groß und veranlaßt dort vorläufig unberechenbare Verzögerungs- und Unterschreitungerscheinungen.

IV. Abbau des Triuranoktoxyds.

1. Versuchsanordnung. Die höheren Temperaturen und die kleineren Drucke, die beim U_3O_8 -Abbau zu erwarten waren, machten folgende Veränderung des Gerätes nötig.

Der Kupferzylinder, der zum Temperatenausgleich gedient hatte, wurde durch einen solchen aus KRUPP'schem V 7 M-Stahl ersetzt. Fig. 5 zeigt den Blockquerschnitt *S* und die Asbestpackungen *A* oben und unten. Der Stahl bedeckte sich auch bei mehrmonatlicher Beanspruchung bis 1300° nur mit einem Oxydhauch. Allerdings machte sich bereits im Anfang eine Einwirkung des Stahles auf das Quarzglas bemerkbar; es schien oberflächlich von einem Sublimathauch bedeckt und mineralisiert. Ein unten ge-

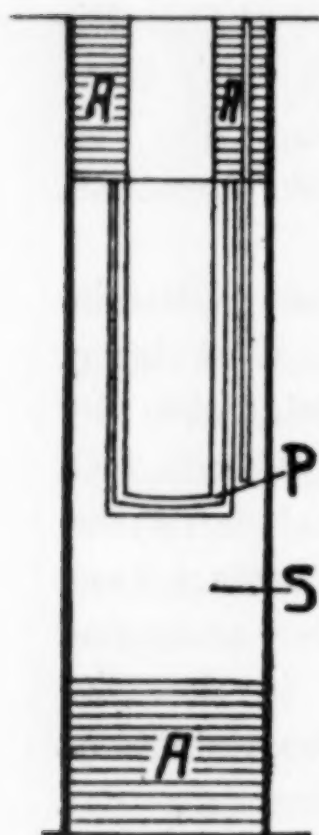


Fig. 5.

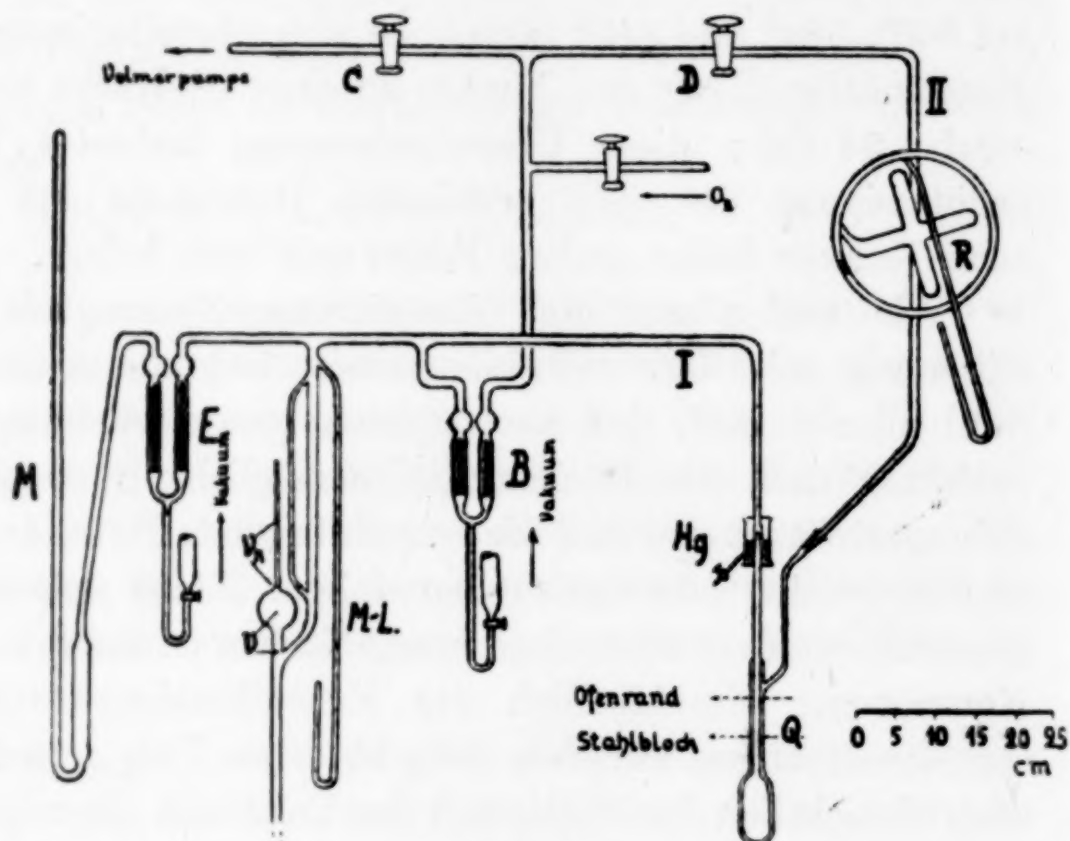


Fig. 6.

schlossenes Hartporzellanrohr *P* schützte weiterhin den Quarz gegen derartige Einflüsse. Zur Messung der niederen Drucke wurde ein Mc LEOD - Manometer (*M-L* in Fig. 6) vorgesehen, das einen Meßbereich von 5—0,001 mm besaß; das daneben für höhere Drucke beibehaltene Tensimeter ist in Fig. 6 bei *M* skizziert. Zwischen beiden lag das Stock'sche Quecksilberventil *E*. Zur Volmerpumpe bzw. zum Sauerstoffentwickler führte das Stockventil *B*. Die Quarz-Glasdichtung zwischen Birne und Zuleitung besorgte ein Quecksilberverschluß. Ein Hahnstück zwischen Quarzbirne und Leitung, wie es zum Verschließen der Birne bei der Wägung des hygroskopischen UO_3 nötig gewesen war, fiel hier weg. Es war so, was besonders für die empfindlichen Versuche bei kleineren Drucken nötig war, eine einfache, kurze und fettfreie Verbindung zwischen Reaktionsgefäß und Meßgerät hergestellt. Zur tensieudiometrischen Raum-

messung mit dem gewöhnlichen Manometer *M* wurde der Raum zwischen der Nullstellung des Manometers bis zum Quarzapparat einschließlich des letzteren mittels eines Hilfsvolumens zu 273,0 cm³ bestimmt. Der Quecksilberspiegel im Mc LEOD-Manometer und im Stockventil *E* (Ventil *B* war während der Messung geschlossen) war dabei auf eine bestimmte Marke eingestellt. Der Raum vom Mc LEOD-Manometer bis zum Quarzapparat betrug bei geschlossenem Hahn *E* 175,0 cm³. Zur Berechnung des Gewichtes Sauerstoffgas aus dem im Apparate herrschenden Druck war zu berücksichtigen, daß dieses bei gleichem Druck mit steigender Temperatur der Quarzbirne sinkt. Die Korrektur wurde durch einen Leerversuch zwischen 530 und 1100° ermittelt. Für kleine Drucke kam sie nicht in Frage; auch mußte hier ohnehin die Zusammensetzung des Bodenkörpers statt durch Messung der entnommenen Sauerstoffmengen durch Wägung oder Analyse bestimmt werden. Das Quarzglasgerät (Fig. 1) war aus 1,5–2,0 mm starkem Quarzglas angefertigt und mit einem Vakuummantel umgeben, eine Anordnung, die HENGLEIN¹⁾ mit ausgezeichnetem Erfolge benutzt hatte, um die Gasdurchlässigkeit hoch-erhitzten Quarzes auszugleichen. Uns führten vielmonatliche Versuche der letzten Arbeitsperiode mit Geräten verschiedener Firmen zu einem vollkommenen Mißerfolg. Die Apparatur hielt zwar dicht gegen die Außenluft, wenn der Mantelraum an einem Vakuum (das Vakuum wurde mit einem Redenmanometer, *R* in Fig. 6, gemessen) lag; aber aus dem Quarzmaterial der Birne wurde oberhalb 600° mit steigender Temperatur in wachsendem Maße dauernd Gas geliefert. Über diese Erfahrungen soll in einer folgenden, gesonderten Notiz berichtet werden. Im besten Falle erhielten wir durch ausgiebige Vorbehandlungen entgaste Geräte, in denen die Nachlieferung von Gas bei 1000° innerhalb von 10 Stunden eine Druckerhöhung von nur 0,03 mm bewirkte, während der Mantelraum 10⁻³ mm Druck enthielt; von einer Luftleere der Birne im Sinne der Hochvakuumtechnik kann also keine Rede sein. Glücklicherweise waren die Versuche mit U₃O₈ im allgemeinen nicht so anspruchsvoll, wie wir zuerst angenommen hatten; denn die Drucke stellten sich hier sehr schnell ein und betrugen fast immer wesentlich mehr als 0,1 mm. In den zwei Fällen, wo sie kleiner waren, ließen sie sich über die kurze Beobachtungszeit durch die im Leerversuche gemachten Erfahrungen korrigieren.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 123 (1922), 140.

2. Ausführung der Messungen. Die Einwage, 11–16 g, wurde zunächst im Apparate selbst bei 500° etwa 12 Stunden im Vakuum von Fremdtension befreit. Waren hohe Drucke zu erwarten, so wurde Sauerstoff vorgelegt. Wenn nach einer Druckmessung zur

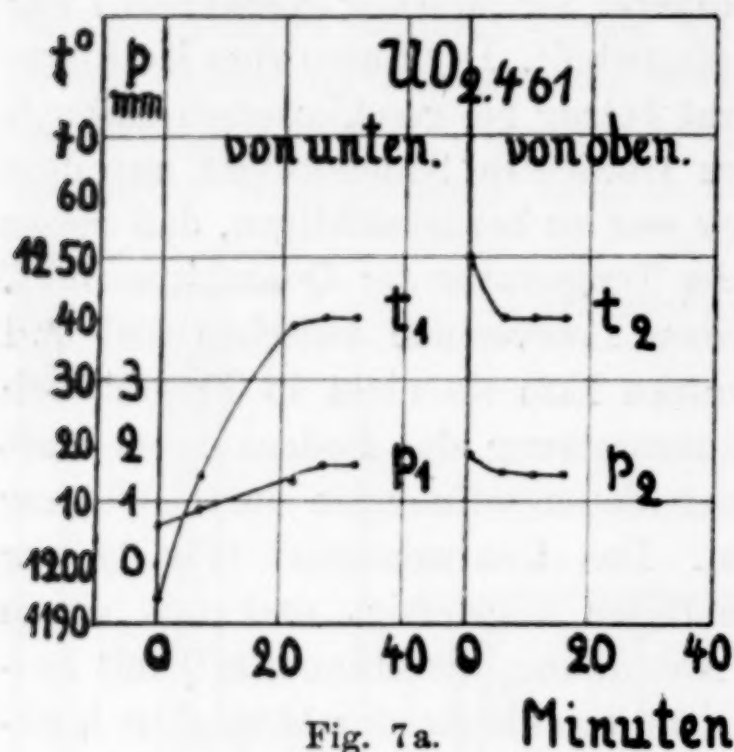


Fig. 7a.

Vorbereitung auf die nächste evakuiert werden sollte, so wurde die Quarzbirne abgekühlt und zwar schnell durch Senken des Ofens und Eintauchen der Birne in Wasser, damit die Bodenkörperzusammensetzung möglichst erhalten blieb und durch Rückoxydation während einer längeren Abkühlungsperiode nicht verändert wurde. Handelte es sich um Drucke < 4 mm, so schien dieses Abschrecken unnötig, aber

es durfte natürlich auch hier mit dem Evakuieren erst begonnen werden, nachdem abgekühlt war. Zu Beginn einer neuen Druckeinstellung wurde der Ofen erst dann wieder hochgekurbelt, wenn er nahezu die gewünschte Temperatur besaß. Die Bestimmung der

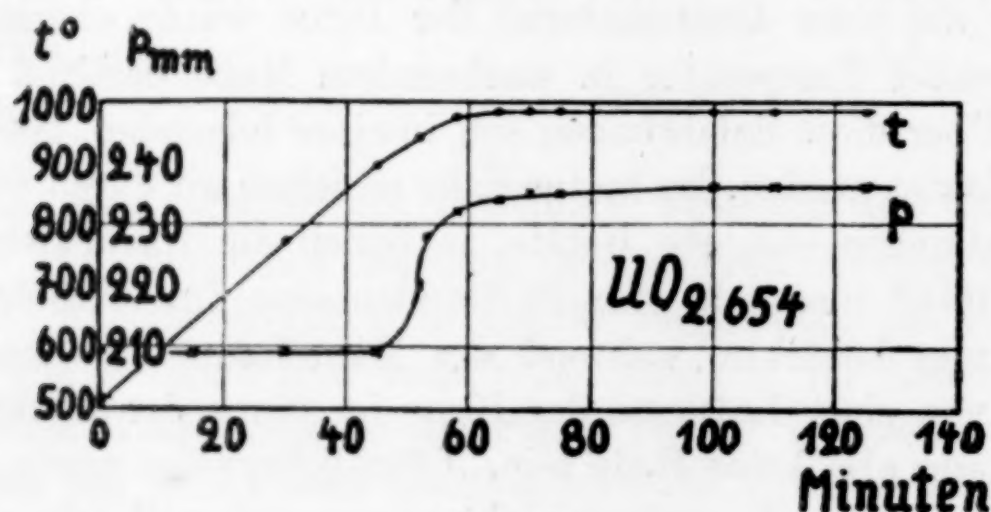


Fig. 7b.

Bodenkörperzusammensetzung erfolgte tensieudiometrisch; sie wurde gelegentlich durch Analyse entnommener Proben kontrolliert. Im Gebiete kleiner Drucke bei einer Bodenkörperzusammensetzung wesentlich unter $\text{UO}_{2.62}$ konnte man nur analytisch verfahren; denn, um einen fortschreitenden Abbau zu erzwingen, war es nötig, bei der Versuchstemperatur die Pumpe bis zu einigen Stunden wirken

zu lassen, wobei eine volumetrische Beurteilung der entzogenen Sauerstoffmenge natürlich unmöglich war.

Die Druckeinstellungen vollzogen sich im Gegensatz zum Urantrioxyd schnell, ohne Verzögerungs- oder Unterschreitungserscheinungen und bei steigendem und fallendem Druck in gleicher Weise. Man sieht in Fig. 7a und 7b, wie nahezu augenblicklich der Druck der Temperatureinstellung folgte; war die Temperatur konstant, so blieb auch der Druck ungeändert. Fig. 7b zeigt außerdem, daß der betreffende Bodenkörper bis 900° einen Druck kleiner als 210 mm (dieser Druck war vorgelegt) besaß; daher das plötzliche Ansteigen von p beim Überschreiten dieser Temperatur. Wie das auch die präparativen und analytischen Erfahrungen lehren, ist die Umkehrbarkeit des U_3O_8/VO_2 -Abbaues vollkommen.

Die Ergebnisse enthält Tabelle 6 und Fig. 8. Zwischen U_3O_8 und $VO_{2,62}$ findet sich zunächst ein Gebiet, in dem der Druck ungemein stark mit der Konzentration fällt. Beobachtungen, die

E. v. SCHROEDER in Clausthal machte (bei 900° gab $VO_{2,66}$ 34 mm; $VO_{2,64}$ 3 mm Druck) und die G. F. HÜTTIG¹⁾ auswertete, ordnen sich hier ein. Eine Extrapolation auf die theoretische Zusammensetzung von U_3O_8 ist mit einiger Unsicherheit für die 752° - und 819° -Isotherme möglich, in den anderen Fällen angesichts der Steilheit der Kurven unstatthaft. Unter $VO_{2,61}$ schließt sich bis etwa $VO_{2,30}$ ein Gebiet konstanten Druckes an. Dies zeigt die 1160° -Isotherme einwandfrei; es zeigt ferner auch ein Versuch, bei dem in diesem Konzentrationsgebiete bei 1160° Sauerstoff durch Abpumpen entfernt wurde und zwischendurch Druckeinstellungen bis zur Konstanz

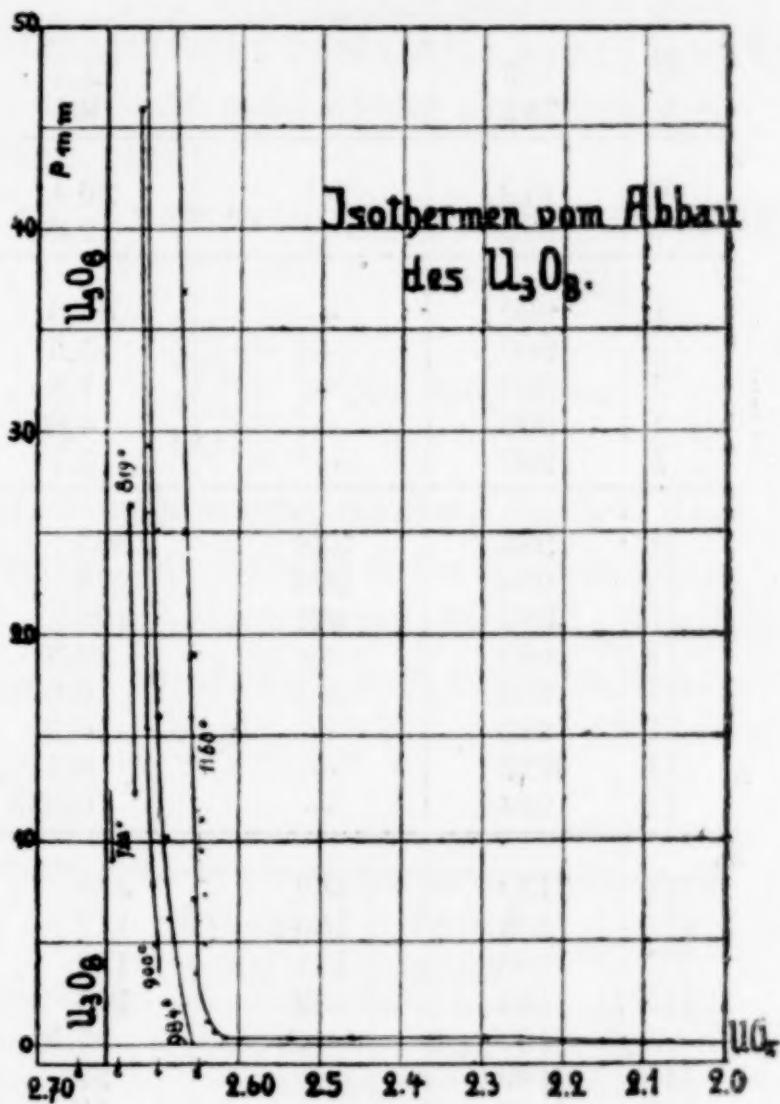


Fig. 8.

¹⁾ Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. 18 (1924), 5.

Tabelle 6.

U₃O₈-Abbau.

Serie I	14,4667 g U ₃ O ₈	mit 84,81% U	} titriert
Serie II	16,6338 g U ₃ O ₈	„ 84,78% U	
Serie III	12,6170 g U ₃ O ₈	„ 84,82% U	
Serie IV	11,5853 g U ₃ O ₈	„ bis zur Gewichts-	
Serie V	13,3145 g U ₃ O ₈	„ Konstanz gegläut.	

Serie	t°	pO ₂ mm vorgelegt	p mm	Formel UO _x
1.				
V	752	—	12,3	2,665 volum.
V	752	—	9,1	2,663 „
2.				
V	819	9,1	26,4	2,654 volum.
V	819	—	12,3	2,652 „
3.				
I	900	—	46,0	2,650 titriert
I	900	—	15,5	2,646 volum.
I	900	—	7,8	2,643 „
I	900	—	4,84	2,642 „
I	900	—	3,71	2,640 „ 2,640 titriert
4.				
II	984	378	395	2,656 volum.
II	984	209	236	2,654 „
II	984	101	104	2,656 „ 2,658 titriert
II	983	—	29,3	2,646 „
II	984	—	16,0	2,640 „
II	985	—	10,2	2,636 „
II	983	—	6,1	2,635 „
II	984	—	0,033	2,631 titriert
5.				
III	1159	452	489	2,644 volum.
III	1159	150	177	2,640 „
IV	1160	111	152	2,632 „
III	1159	83	105	2,638 „ 2,648 titriert ¹⁾
V	1160	—	67,5	2,623 „
III	1160	—	37	2,629 „
III	1160	—	25	2,627 „
IV	1160	—	19	2,623 „
V	1159	—	11	2,619 „
IV	1160	—	9,5	2,619 „
V	1160	—	7,3	2,617 „
III	1160	—	7,1	2,623 „
IV	1160	—	4,8	2,617 „
III	1160	—	3,46	2,621 „
IV	1160	—	1,14	2,616 Analyse
V	1160	—	0,52	2,613 „
V	1160	—	0,33	2,607 „ * ²⁾
III	1161	—	0,29	2,536 „
V	1160	—	0,30	2,461 „ * ²⁾
IV	1160	—	0,30	2,296 „ * ²⁾
IV	1161	—	0,022 ³⁾	2,200 „

¹⁾ Worauf dieser große Unterschied zurückzuführen ist, läßt sich nicht mehr feststellen.

²⁾ * Bedeutet, daß hier eine Tensionskurve aufgenommen wurde.

³⁾ Extrapoliert aus 0,033 (abgelesen).

vorgenommen wurden, ohne daß man die zugehörigen mittleren Bodenkörperkonzentrationen maß:

Bodenkörper	2,62	—	—	—	—	—	—	—	2,30
Evakuiert Minuten .	7	12	13	53	120	270	250	100	
Druck in mm . . .	1,14	0,56	0,37	0,34	0,32	0,30	0,31	0,31	0,27

Hier liegen also zwei Phasen vor, die als gesättigte Mischkristalle, Lösungen von UO_2 in U_3O_8 und U_3O_8 in UO_2 anzusprechen sind. Vom $\text{UO}_{2,30}$ an sinkt der Zersetzungsdruck; beobachtet wurde noch bei $\text{UO}_{2,20}$ der Druck 0,022 mm; hier liegt wohl wieder ein einphasiger Bodenkörper ungesättigter Lösung vor.

3. Röntgenbilder und Tensionsmessungen sicherten diesen Befund.

$\left. \begin{array}{l} \text{UO}_{2,62} \\ \text{UO}_{2,54} \\ \text{UO}_{2,46} \\ \text{UO}_{2,33} \end{array} \right\}$	$\text{U}_3\text{O}_8\text{-Gitter}$ daneben vielleicht UO_2	$\left. \begin{array}{l} \text{UO}_{2,26} \\ \text{UO}_{2,22} \\ \text{UO}_{2,16} \\ \text{UO}_{2,21} \end{array} \right\}$	Nur $\text{UO}_2\text{-Gitter.}$
---	--	---	----------------------------------

Tabelle 7 und Fig. 9 geben Tensionswerte wieder, die bei den mit * bezeichneten Konzentrationen der Tabelle 6 für verschiedene Temperaturen erhalten wurden. Die Tensionskurve für $\text{UO}_{2,46}$ und $\text{UO}_{2,30}$ decken sich, die für $\text{UO}_{2,61}$ ist so ähnlich, daß zweifelhaft ist,

Tabelle 7.
Tensionskurven.

t^0	$\text{UO}_{2,607}$ p mm	$\text{UO}_{2,461}$ p mm	$\text{UO}_{2,296}$ p mm	Mittel p mm	$Q^1)$ Cal.
1160	0,30 v. u.	0,30 v. u.	0,30 v. u.	0,31	77
1160	0,35 v. o.	0,30 v. o.	—		
1195	0,70 v. u.	0,60 v. u.	0,61 v. u.	0,67	76
1195	0,80 v. o.	0,63 v. o.	—		
1214	1,06 v. u.	—	—	1,06	76
1238	—	—	1,32 v. u.	1,32	77
1240	—	1,41 v. u.	—	1,42	77
1240	—	1,43 v. o.	—		

ob der Unterschied wirklich ist. Aus der Isotherme, dem Röntgenbefund und den Tensionskurven folgt mit Bestimmtheit, daß unter den Versuchsbedingungen die vielfach angenommene Verbindung U_2O_5 kein gesichertes Gebiet merklicher Existenz besitzt.

Von den Erfahrungen unserer Vorgänger lassen sich die Angaben von JOLIBOIS und BOSSUET mit den unseren vereinen. Nach diesen Autoren wird U_3O_8 in einer Wasserstoffatmosphäre bei 625 bis

¹⁾ Nach der Nernst'schen Näherungsformel.

650° völlig zu UO_2 reduziert. Im Vakuum von 0,1 mm geht U_3O_8 bei 1000° innerhalb 3 Stunden in $\text{UO}_{2,62}$ über; das deckt sich mit dem untersten Werte unserer 984°-Isotherme hinreichend. Dagegen mußten notwendigerweise alle Versuche erfolglos bleiben, bei welchen ohne Berücksichtigung der Bodenkörperkonzentration die „Tensionskurve von reinem U_3O_8 “ aufgenommen werden sollte.

Unsere Isothermentafel zeigt, daß die Drucke dabei um so weiter von den angestrebten Dissoziationsdrucken nach unten abweichen

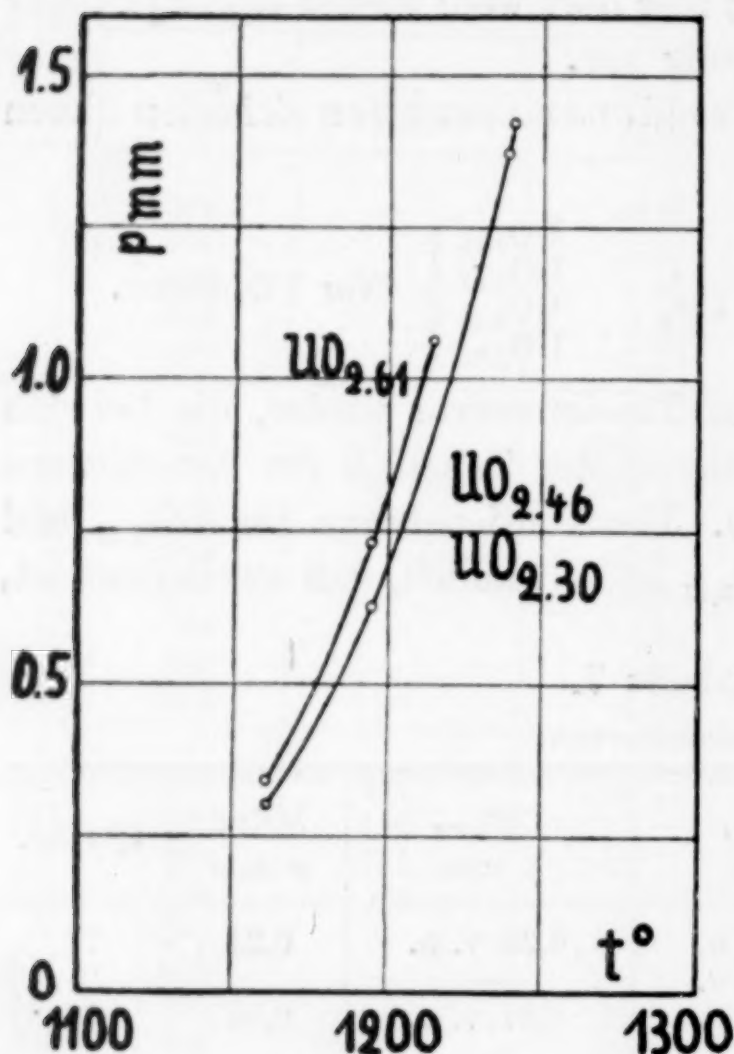


Fig. 9.

bei höherer Temperatur wenig steigt; wenn dem Autor die Gestalt einer Dampfdruckkurve bekannt gewesen wäre, hätte ihm das auffallen und ihn vor einer Auswertung seiner Beobachtungen zugunsten der Existenz des U_2O_5 warnen müssen. Bedauerlicherweise wird diesen Experimenten in der Handbuchliteratur³⁾ Gewicht beigelegt und das Bestehen eines U_2O_5 durch sie als endgültig erwiesen betrachtet.

¹⁾ *Ann. Chim. Phys.* [8] 12 (1907), 76.

²⁾ *Helv. chim. acta* 3 (1922), 344.

³⁾ ABEGG's Handbuch IV, 1; 2. Hälfte, S. 918.

müssen, je sauerstoffärmer die Abbauprodukte sind, das will sagen: je kleiner die Menge U_3O_8 ist, die zur Aufnahme einer Tensionskurve eingewogen wird, um so eher und um so stärker werden die Werte falsch. A. COLANI¹⁾ nahm 100 g, also sehr viel; die ersten Druckversuche seiner Tensionskurve entsprechen daher noch einigermaßen dem Bodenkörper U_3O_8 . R. SCHWARZ²⁾ verwendete aber nur 0,644 g U_3O_8 ; er gelangte mit seinen ersten Versuchen schon in das Gebiet eines weit abgebauten Oxyds niederen Sauerstoffdruckes. Seine Resultate geben eine „Tensionskurve“, die zuerst stark und

4. Sublimationserscheinungen. Während der Aufnahme der Isothermen und der Tensionskurven war mehrmals aufgefallen, daß sich etwa 7 cm oberhalb der erhitzten Quarzbirne ein ringförmiger, schwarzer, in dünner Schicht gelblich bis grünlich aussehender Beschlag bildete. Es war jedesmal nur sehr wenig, aber es ließ sich doch die Stärke des Beschlages den Versuchsbedingungen zuordnen:

Bodenkörper	t°	p mm	Beschlag
$\text{UO}_{2,61}$	1214	1,0	sehr schwach
$\text{UO}_{2,46}$	1240	1,4	schwach
$\text{UO}_{2,30}$	1160	0,3	sehr schwach
$\text{UO}_{2,20}$	1240	0,02	schwach

Hohe Temperatur und niederer Druck beförderten also die Erscheinung. Oberhalb der Bodenkörperzusammensetzung $\text{UO}_{2,61}$ war niemals Sublimat aufgetreten. Zur weiteren Prüfung wurde ein Vorversuch in einer Quarzbirne, die in einem Tammannofen auf 1300° erhitzt wurde und eine Versuchsreihe in einem besonderen Gerät

Tabelle 8.
Sublimationsversuche.
Temperatur $1300 \pm 20^{\circ}$.

Nr.	Ausgangs- präparat	p mm	Dauer in Stund.	Aus- beute etwa	Boden- körper analy- siert Formel UO_x	Sublimatanalyse		
						Ein- wage mg	Aus- wage mg	Formel UO_x
Vorver- such	$\text{UO}_{2,46}$; 15 g	—	4,5	—	2,207	27,0	27,8	2,17
I	$\text{UO}_{2,00}$; 15 g	0,015	10	0,036%	2,000	—	—	—
II	$\text{UO}_{2,3}$; 10 g	$0,1 \pm 0,02$	8	0,6%	2,179	29,4	30,3	2,15 ¹⁾
III	$\text{UO}_{2,667}$; 12 g	$0,1 \pm 0,02$	11	4%	2,162 ¹⁾	209,7	216,1	2,146 ²⁾

ausgeführt (vgl. Tabelle 8). Man erhitzte die Substanz in einem Hartporzellanrohr, an dessen aufgedichteter Glashaube eine Verbindungsleitung zur Volmerpumpe und ein Tubus zur Aufnahme eines Quarzkühlers saßen. Der Quarzkühler bestand aus einem unten geschlossenen Rohr, das bis einige Millimeter über der Substanz in das Porzellanrohr hineinreichte; mittels einer bis auf den Boden des Quarzrohres führenden Quarzkapillare wurde kalte Luft hindurchgepreßt. Über die Versuchsergebnisse berichtet Tabelle 8. Reines Urandioxyd (Versuch I) war hiernach nicht nennenswert zu verflüchtigen. Der Beschlag auf dem Quarzrohr war nur äußerst gering; beim Glühen in Sauerstoff veränderte sich seine braunrote Farbe nach Schwarzgrün. Im Vorversuche mit einem sauerstoff-

¹⁾ Die Röntgenaufnahme zeigte UO_2 -Gitter.

²⁾ Die Röntgenaufnahme zeigte UO_2 - und U_3O_8 -Gitter.

reicheren Präparate und bei Nr. II mit $\text{UO}_{2,3}$ trat so viel schwarzes, nach dem mikroskopischen Bild würflig-kristallinisches Sublimat auf, daß es in Salpetersäure gelöst und bei hinreichend genauer Ausführung der Arbeit analysiert werden konnte. Versuch III war mit dem bei Versuch I zurückgebliebenen Bodenkörper ausgeführt; doch hatte man diesen zunächst bis zu U_3O_8 oxydiert; er war dadurch merklich flüchtig geworden. Es kann sein, daß bei der zweifellos anfangs heftigen Sauerstoffentwicklung etwas Bodenkörper mechanisch gegen das Ende des Quarzkühlers verstäubt wurde. Das Röntgenbild des reichlichen Sublimates zeigte vermutlich deswegen überwiegend U_3O_8 -Interferenzen; der Zusammensetzung nach war das UO_2 -Bild zu erwarten. Das Sublimat von Versuch II zeigte auch nur das UO_2 -Gitter.

Mischkristalle von U_3O_8 und UO_2 besitzen demnach einen merklichen Dampfdruck. Im Gegensatz zu dem kaum flüchtigen UO_2 ist das höhere Oxyd sublimierbar. Aus dem Dissoziationsgemisch des Dampfes werden in einer heiß-kalten Röhre Mischkristalle der mittleren Zusammensetzung $\text{UO}_{2,15}$ kondensiert; der zurückbleibende Bodenkörper war stets etwas sauerstoffreicher. Daß man Oxydpräparate mit mehr als 2,61 Atomen Sauerstoff nicht verflüchtigen kann, erklärt sich durch den hohen Sauerstoffdruck dieser Stoffe, die kein hinreichendes Vakuum zu erzeugen erlauben. Die relative Flüchtigkeit des höheren Uranoxyds paßt zu den Erfahrungen beim Wolfram, Molybdän und Chrom.

V. Zur Thermochemie des U_3O_8 -Abbaues.

Die von MIXTER direkt gemessene Verbrennungswärme der Reaktion $3\text{UO}_2 + \text{O}_2 = \text{U}_3\text{O}_8$ liegt im Mittel bei 75 Cal.; der höchste Wert ist 78. Ein noch wesentlich höherer Betrag ergibt sich aus der Verbrennung mit Na_2O_2 : 86; indessen liegen die nach diesem Verfahren bestimmten Zahlen, wie schon bemerkt, stets zu hoch. Der Wert 78 Cal. dürfte also der Wirklichkeit am ehesten entsprechen.

Das verhältnismäßig vollständigste tensimetrische Bild bieten unsere Messungen bei 1160°. Fig. 10 gibt die Drucke p und die $\log p$ als Funktionen der Bodenkörperzusammensetzung. Der Grenzwert für U_3O_8 theoretischer Zusammensetzung ließ sich aus den für 750° und 820° extrapolierten Drucken nach der NERNST'schen Näherungsformel ermitteln. Die Drucke zwischen $\text{UO}_{2,2}$ ($p = 0,022$ mm; vgl. Tab. 6) und UO_2 hatten sich wegen ihrer Kleinheit der Messung entzogen. Es blieb nur übrig, zwischen dem genannten Druck für

$\text{UO}_{2,2}$ und dem sehr kleinen Drucke für UO_2 zu interpolieren, dessen Größenordnung sich an der Bildungswärme des UO_2 abschätzen ließ.¹⁾ Reduziert man, wie bei UO_2 die Fläche (Fig. 10) zwischen den $\log p$, den Ordinaten für U_3O_8 und UO_2 und der Abszissenachse auf ein Rechteck, so findet man für $1160^\circ p = 0,15 \text{ mm}$ und nach NERNST hiernach 79 Cal. Dabei sind zunächst dieselben Bedenken zurückzustellen, die beim UO_3 hinsichtlich der Anwendbarkeit der Näherungsgleichung geäußert wurden. Solche Be-

denken liegen nicht vor bei der thermodynamischen Auswertung der Tensionskurve von Tabelle 7, die Zweiphasengleichgewichte betrifft, und zudem durch so viele Punkte belegt ist, daß man sie nach der Reaktionsisochore berechnen kann. Es ergeben sich nach VAN'T HOFF 79 Cal., nach der Näherungsgleichung von NERNST 77 Cal. (vgl. S. 281). Wie man sieht, wird das Energiegefälle $\text{UO}_2/\text{O}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ tensimetrisch im wesentlichen durch die Drucke im mittleren Konzentrationsgebiete wiedergegeben;

keineswegs aber durch die extrapolierten Drucke von theoretischem U_3O_8 , aus welchen eine Dissoziationswärme von etwa 45 Cal., also ein viel zu kleiner Betrag folgt; aus den kleinen Drucken unterhalb $\text{UO}_{2,3}$ würde sich entsprechend ein zu hoher ergeben.

Grundsätzlich scheint diese Frage also in Ordnung.

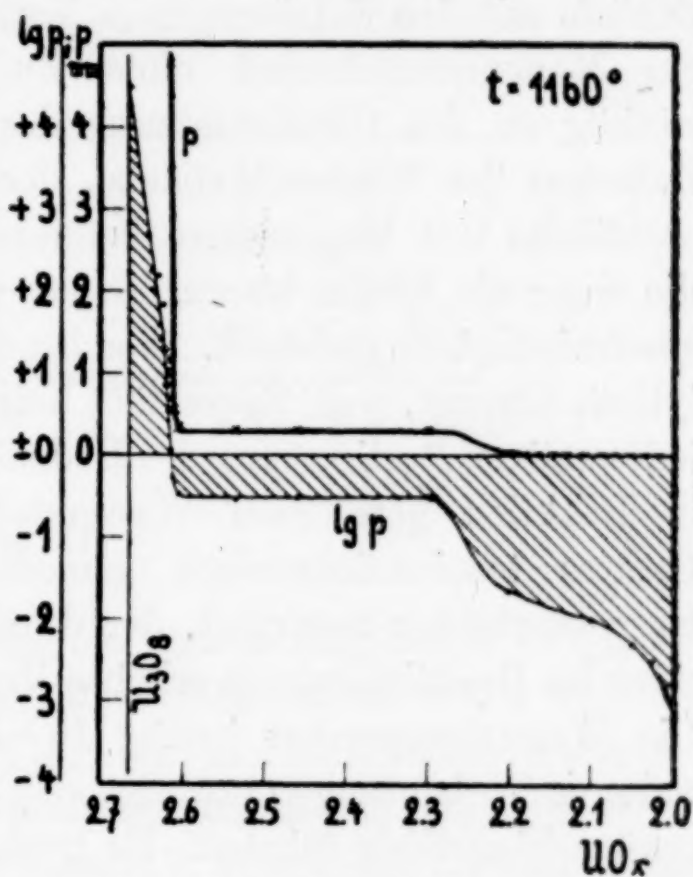


Fig. 10.

VI. Über die Möglichkeit der Bestimmung von Oxyd-Dissoziationsdrucken mittels des Wasserdampfgleichgewichtes.

Die bekannten Erfolge, insbesondere L. WÖHLER's, an anderen Oxyden, veranlaßten uns zu dem Versuche, die Sauerstofftension im $\text{U}_3\text{O}_8/\text{UO}_2$ -System bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen durch die Verschiebung eines darüber befindlichen Wasserdampfgleichgewichts

¹⁾ Wegen dieser Unsicherheit haben wir die graphische Interpolation möglichst verschiedenartig („linear“ und „konkav“) vorgenommen und auch die 900° - und 984° -Isotherme entsprechend ausgewertet. Alle Resultate lagen zwischen 75 und 80 Cal.

zu messen. Dabei ergab sich eine bisher noch nicht betonte grundsätzliche Schwierigkeit. In der Versuchsanordnung schlossen wir uns der neuerdings auch wieder von WÖHLER¹⁾ benutzten ursprünglichen DEVILLE'schen an, etwa in der Art, wie sie von E. SCHREINER und F.B. GRIMNES²⁾ beschrieben wird. Unser Gerät unterschied sich von dem bei SCHREINER und GRIMNES, Fig. 1, abgebildeten im wesentlichen nur dadurch, daß hier ein Quarzrohr benutzt wurde, das durch Schliffe mit den Zuleitungen in Verbindung stand, und dadurch, daß ein Manometerschenkel ohne Zwischenstück unmittelbar rechtwinklig an die Glasfortsetzung des Quarzrohres geschmolzen war. Zwischen der Wasseroberfläche, der Substanz und der Quecksilberoberfläche des Manometers befanden sich nirgends Leitungsstücke, die enger als 20 mm waren. Somit war eine hinreichende Diffusionsgeschwindigkeit gesichert. Der benötigte Wasserstoff wurde elektrolytisch erzeugt, von Sauerstoff befreit und daraufhin geprüft. Zur jedesmaligen Bestimmung der Bodenkörperzusammensetzung, d.h. der in Reaktion getretenen Wasserstoffmenge wurde der Inhalt des Gerätes tensieudimetrisch gemessen und für die Eichung der Korrekturfaktor bestimmt, der durch eine gegenüber Zimmertemperatur im Reaktionsraume erhöhte Versuchstemperatur bedingt wurde. Die Wassertemperatur betrug 10–12°. Eine nähere Beschreibung weiterer Vorkehrungen erübrigt sich hier, da die Versuche nicht zum erwünschten Ziele führten. Es genügt, an den Zahlen der Tabelle 9 für Eisenoxydgleichgewichte, die wir zur Kontrolle unserer Anordnung und Arbeitsweise bestimmten, zu zeigen, daß sie den bisher benutzten nicht nachstanden.

Tabelle 9.

Fe ₃ O ₄ /FeO			Fe/FeO		
	$k = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$			$k = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$	
t°	hier beob.	Literaturwert	t°	hier beob.	Literaturwert
702	1,67	1,65	753	0,675	0,66
759	1,97	2,35	800	0,74	0,735
764	2,22	2,40			
828	3,70	3,55			

Fig. 11 enthält die Übersicht über die hier für U₃O₈/UO₂ ermittelten *K*-Werte in Abhängigkeit von dem Sauerstoffgehalte des Bodenkörpers. Die Konstanten bei 545° sind gute Mittelwerte der

¹⁾ L. WÖHLER und R. GÜNTHER, *Z. Elektrochem.* **29** (1923), 276.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **110** (1920), 316.

von oben und unten erhaltenen Einstellungen; die Konstanten bei 594° sind nur von der Reduktionsseite her beobachtet; sie stellten sich, der höheren Temperatur entsprechend, wesentlich schneller ein. Man hat zunächst den Eindruck, als ob den Werten der Zeichnung die erwartete Bedeutung wirklich zukäme; denn, wie auf der Isothermentafel mit den direkten Druckmessungen, bleiben auch hier die Werte zunächst unabhängig von Änderungen des Bodenkörpers — wir befinden uns im Zweiphasen - Gebiete —, um dann, freilich

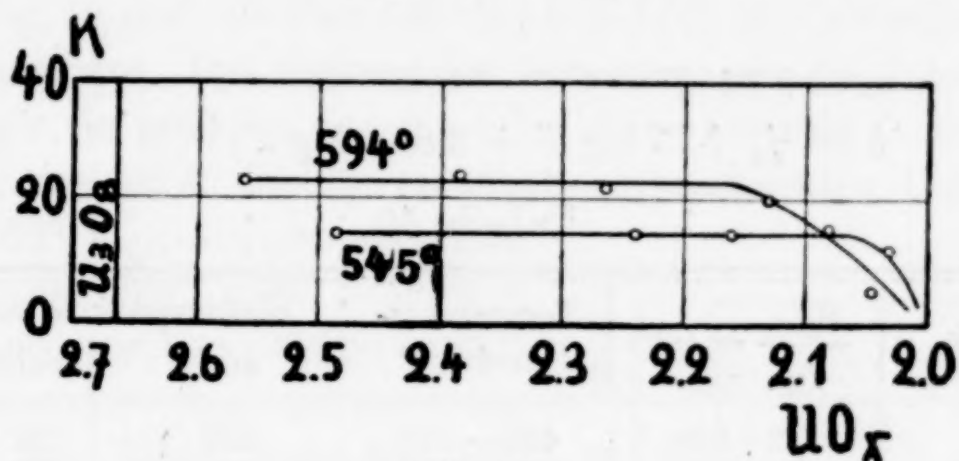


Fig. 11.

hier erst bei einem etwas niedrigerem Sauerstoffgehalte, $\text{UO}_{2,15}$ bis $\text{UO}_{2,07}$, abzusinken. Indessen sind diese Konstanten weder mit den direkten Tensionsmessungen, noch mit den calorimetrischen Messungen irgend vereinbar. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist $p_{\text{O}_2} = k^2 \cdot k'$, wo k die Bedeutung hat, wie in Tabelle 9, und k' die Konstante des Wasserdampfgleichgewichts ist, die sich aus der SIEGEL'schen Gleichung¹⁾ hierfür ergibt, wenn man sie mit RT multipliziert.²⁾ Aus $k = 14,5$ folgt für $t = 545^{\circ}$: $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-21}$ mm und daraus $Q = 117$ Cal. Aus dem direkt gefundenen $p_{\text{O}_2} = 0,3$ mm; $t = 1160^{\circ}$ folgt $Q = 77$ Cal., und mit Hilfe dieses Wertes für 545° : $p_{\text{O}_2} = 10^{-10}$ mm, d. h. um 11 Zehnerpotenzen größer.

Die Unstimmigkeit steht nicht vereinzelt. Zur Prüfung benutzten wir den Vergleich der calorimetrisch bestimmten Bildungswärmen der Oxyde mit denjenigen, die aus $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ folgen, und zwar sind, wie soeben, zur Berechnung die SIEGEL'schen, auf Drucke umgerechneten Wasserdampfgleichgewichtskonstanten k' und die

¹⁾ Z. phys. Chem. 87 (1914), 641.

²⁾ Das ist nötig, weil SIEGEL sich auf Konzentrationen bezieht, während hier nach Drucken gerechnet wird. In einer früheren Abhandlung, Z. Elektrochem. 29 (1923), 280, Tabelle 8, ist diese Umrechnung nicht ausgeführt; dadurch wird der in Tabelle 9 jener Arbeit folgende Vergleich mit den TREADWELL'schen Potentialmessungen etwas zu günstig.

NERNST'sche Näherungsgleichung für den Sauerstoffdruck der dissoziierenden Oxyde verwendet worden.

Aus: $\log p_{O_2} = 2 \log k + \log k'$ und

$$\log p_{O_2} = - \frac{Q}{4,57 \cdot T} + 1,75 \log T + 2,8$$

folgt: $2 \log k = - \frac{Q}{4,57 \cdot T} + 1,75 \log T + 2,8 - \log k'$ oder

$$\log k = - \frac{Q}{a} + b \quad (1)$$

wenn:

$$a = 9,14 \cdot T$$

$$b = \frac{1}{2} (1,75 \log T + 2,8 - \log k')$$

Tabelle 10.

Reaktion	$\frac{p_{HO_2}}{p_{H_2}} = k^1)$	Temperaturbereich t°	Bildungswärme des Oxyds	
			aus k	calorimetrisch
Fe ₃ O ₄ /Fe	0,2—0,4	430—550	129	133 MIXTER
FeO/Fe	0,5—1,0	620—1000	130	129 „
Fe ₃ O ₄ /FeO	0,6—10	590—1050	125 ³⁾	146 „
V ₂ O ₄ /V ₂ O ₃ ⁴⁾	2—5	500—600	122	119 „
SnO/Sn	10,6	800	120	134 „
CoO/Co	14	450	117	115 „
NiO/Ni	15	450	117	116 „
Mn ₃ O ₄ /MnO	35,5	450	115	113 RUFF
Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	7,5—18	350—950	118	91 MIXTER
U ₃ O ₈ /UO ₂	14,5	545	117	78 „
V ₂ O ₅ /V ₂ O ₄ ⁴⁾	7,6—21	540—600	117	56 „
Cu ₂ O/Cu	18	450	117	84 THOMSON u. JOANNIS
CuO/Cu ₂ O	29	450	115	77 „
Co ₃ O ₄ /CoO	37	450	115	42 MIXTER

ist. In der oberen Hälfte der Tabelle 10, wo die calorimetrischen Werte über 100 Cal. betragen, scheint die Übereinstimmung der auf verschiedenem Wege erhaltenen Bildungswärmen mehrfach einiger-

¹⁾ Nach den Beobachtungen aus dem WÖHLER'schen und dem hiesigen Laboratorium. Vgl. L. WÖHLER und O. BALZ, *Z. Elektrochem.* **27** (1921), 406; L. WÖHLER und R. GÜNTHER, *Z. Elektrochem.* **29** (1923), 276. Die sehr genauen Messungen an Wolframoxiden sind leider hier nicht heranzuziehen, weil die Bildungswärme des W₂O₃ unbekannt ist.

²⁾ Diese Zahlen sind mit den SIEGEL'schen Konstanten und der Näherungsgleichung für die Oxyddissoziation berechnet; sie weichen von den etwas anders berechneten Zahlen WÖHLER's und GÜNTHER's zum Teil stark ab.

³⁾ Mittel aus den mit steigender Temperatur von 128—120 sinkenden Werten.

⁴⁾ Messungen von HELMUT MÜLLER; im Manuskript veröffentlicht in einer Festschrift zum 50. Geburtstage von W. BILTZ, 8. März 1927.

maßen hinreichend; in der unteren kommen Abweichungen über 100% vor. Man macht zudem die Feststellung der bemerkenswerten Unempfindlichkeit der aus k -Werten abgeleiteten Wärmebeträge von der Größe der Konstanten. Abgesehen von den ersten drei Bildungswärmen kommt eigentlich immer dasselbe heraus: 115–120 Cal.; wenn die calorimetrischen Beträge in diesem Gebiete liegen, stimmt es leidlich; liegen sie tiefer, stimmt es nicht. Eine etwas allgemeinere Betrachtung klärt das auf.

In Fig. 12 sind die Geraden: $\log k = f(Q)$ für t zwischen 400 und 1000° gezeichnet. Die Neigung der Geraden gegen die Q -Achse ist um so geringer, je größer t ist; für sehr kleine t würde Q ziemlich unabhängig von $\log k$; für die praktisch vorkommenden Temperaturen 400 bis 1000°, $p_{H_2O}=10$ mm und Kon-

stanten von dem etwa zulässigen Meßbetrage zwischen 100 und 0,013¹⁾ sind die unter dem schraffierten Bereiche der Figur liegenden Bildungswärmen 115 bis 150 Cal. bestimmbar; in dem Konstantenbereiche zwischen 5 und 40 aber nur die Bildungswärmen zwischen 115 und 120 Cal., wie das auch Tabelle 10 zeigte. Bildungswärmen unter 100 bis zu 40 Cal. herunter würden Konstanten zwischen 10^3 und 10^{14} verlangen, d. h. Wasserstoffpartialdrucke, die sich jeder Messung entziehen. Damit ist das enge Anwendungsgebiet der Methode gezeigt; die Drucke, die sich bei edleren Oxyden ($Q < 100$ Cal.) im Experiment haben beobachten lassen, entsprechen ganz sicher nicht den Reaktionen, denen sie in Tab. 10 zugeordnet sind, noch die errechneten Calorien den Bildungswärmen. Man kann den Anwendungsbereich für unedlere Oxyde vergrößern, wenn man die Temperatur stark steigert; das schraffierte Rechteck dehnt sich dann nach rechts aus, oder wenn man einen sehr kleinen Wasserdampfpartialdruck wählt.²⁾ Man könnte für edlere Oxyde die

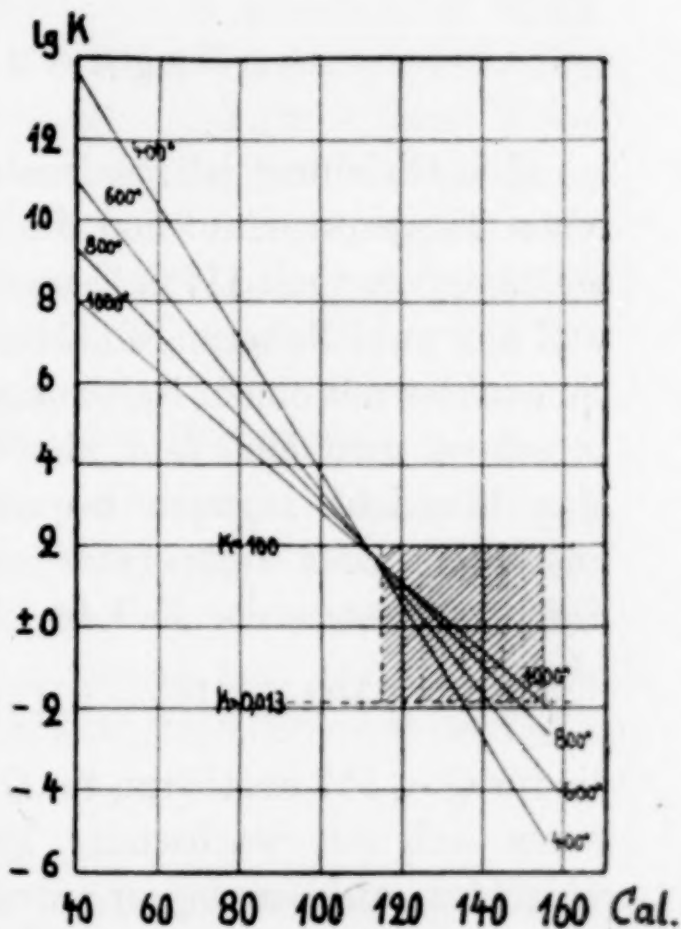


Fig. 12.

Experiment haben beobachten lassen, entsprechen ganz sicher nicht den Reaktionen, denen sie in Tab. 10 zugeordnet sind, noch die errechneten Calorien den Bildungswärmen. Man kann den Anwendungsbereich für unedlere Oxyde vergrößern, wenn man die Temperatur stark steigert; das schraffierte Rechteck dehnt sich dann nach rechts aus, oder wenn man einen sehr kleinen Wasserdampfpartialdruck wählt.²⁾ Man könnte für edlere Oxyde die

¹⁾ Für p_{H_2} zwischen 0,1 mm und 760 mm.

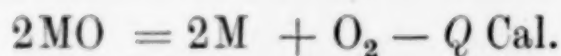
²⁾ Vgl. H. v. WARTENBERG und S. AOYAMA, Z. Elektrochem. 33 (1927), 144. Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 163.

Genauigkeit steigern, wenn $p_{\text{H}_2\text{O}}$ sehr groß gewählt wird; dem stehen experimentelle Hindernisse im Wege.

Man kann ferner die Sachlage noch in der folgenden einfachen Weise darstellen. Aus:



und:



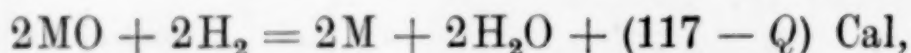
folgt, wenn man die Näherungsgleichungen für das homogene¹⁾ bzw. heterogene²⁾ System ansetzt, zwischen $\log k$ und Q die Beziehung:

$$\log \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} - \frac{Q}{4,57 \cdot T} + 2,8 = - \frac{117\,000}{4,57 \cdot T} - 1,2$$

oder:

$$\log k = 2 + \frac{117\,000 - Q}{9,14 T}. \quad (2)$$

Die Gleichung ist insofern ungenauer, als hier statt der SIEGELschen Temperaturfunktion die Dissoziationswärme des Wassers, unabhängig von t mit 117 Cal. eingesetzt wurde; aber sie ist einheitlicher, weil hier zwei Näherungsansätze verknüpft sind, und nicht, wie in (1), ein exakter mit einem Näherungsausdrucke verbunden wurde. Aus (2) berechnet man eine sehr ähnliche Kurvenschar wie die in Fig. 10. Man übersieht zugleich bequem, daß für $Q < 117 \cdot 10^3$ der $\log k$ mit wachsender Temperatur sinkt, während für $Q > 117 \cdot 10^3$ das Entgegengesetzte der Fall ist. Das entspricht der Reaktion:



die für $Q < 117$ exotherm, für $Q > 117$ endotherm wird; edlere Oxyde lassen sich mit wachsender Temperatur in diesem Gleichgewichte schlechter, unedlere besser reduzieren. Sollen $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ -Werte im Gebiete edlerer Oxyde also reelle Bedeutung besitzen, so muß deren Temperaturabhängigkeit entgegengesetzt sein, als bisher beobachtet. Auch das schließt mehrfach die Deutung aus, die man bisher dem experimentellen Befunde gab.

¹⁾ Für die Wasserdampfdissoziation vgl. z. B. F. POLLITZER, NERNST'sches Wärmetheorem, S. 70, Stuttgart 1912:

$$\log \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = - \frac{117\,000}{4,57 \cdot T} + 1,75 \log T - 1,2.$$

²⁾ $\log p_{\text{O}_2} = - \frac{Q}{4,57 \cdot T} + 1,75 \log T + 2,8.$

Wenn wir somit nur die unedelsten der bisher nach dem Wasserdampfverfahren untersuchten Oxyde als für diese Methode geeignet betrachten, so bleibt noch die Frage offen, wie die bei Verwendung edlerer Oxyde tatsächlich beobachteten Drucksteigerungen zu erklären sind; sie übertreffen, wie gezeigt, das, was zu erwarten war, unter Umständen um viele Zehnerpotenzen; innerhalb der bisher angewendeten Meßgenauigkeit hätte bei allen untersuchten edleren Oxyden der Wasserdampfdruck praktisch ungeändert bleiben müssen. Trotzdem die fraglichen Drucksteigerungen zwischen 0,1 und 1 mm recht gering sind, glauben wir nicht, daß es sich um Arbeitsfehler handelt. Dem widerspricht durchaus die Zahl unabhängiger Beobachter an Geräten verschiedener Bauart; ferner aber auch die Tatsache, daß sich die beobachteten Konstanten in erkennbarer Weise der Natur der Bodenkörper zuordnen. Daß die Konstanten nicht der einfachen Reduktionsreaktion angehören, ist sicher; in welcher Weise sie aber etwa auf ein Wasserdampfgleichgewicht unter Beteiligung im Oxyd gelöster, also hochkonzentrierter Reaktionsteilnehmer, oder auf andere unbekannte Reaktionen zurückzuführen sind, bleibt in Ermangelung besonderer Versuche zurzeit dahingestellt.

VII. Die Molekularvolumina der Uranoxyde.

Als HILLEBRAND¹⁾ die Dichten der Uranoxyde zwischen $\text{UO}_{2,005}$ und $\text{UO}_{2,417}$ ermittelt hatte (vgl. Tabelle 11), wunderte er sich darüber, daß die Präparate mit 2,201 und 2,132 Atomen Sauerstoff noch dieselbe hohe Dichte zeigten, wie das UO_2 , obwohl doch von $\text{UO}_{2,318}$ an die Dichte mit steigendem Sauerstoffgehalte merklich sank und die höheren Oxyde viel leichter sind.

Tabelle 11.
Molekularvolumina nach HILLEBRAND.
 $t^0 = 19,1-30,3^0$.

Formel UO_x	d reduziert auf 4° und Vakuum	Molvolumen
2,417	10,15	27,28
2,318	10,47	26,29
{ 2,201	10,98	24,90
{ 2,132	10,89	25,00
2,051	10,83	25,02
2,028	10,86	24,92
2,022	10,82	25,01
2,015	10,88	24,85
2,005	10,95	24,69

¹⁾ Z. anorg. Chem. 3 (1893), 243.

Tabelle 12.
Molekularvolumina von Uranoxyden.
 $t = 25^{\circ}$

Nr.	Formel UO_x	$d\ 25/4$	Molvol.	O-Vol.	Bemerkung über Darstellung
1	3,069	6,039	47,57	11,4	Aus $\text{UO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
2	2,920	7,074	40,28	9,45	470°-Isotherme
3	2,685	7,938	35,43	8,5	bei 750°
4	2,666	8,300	33,83	7,9	1160°-Isotherme und regeneriert
		8,302			
5	2,660	8,216	34,18	8,1	650°-Isotherme
6	2,66	8,123	34,57	8,1	580°-Isotherme
7	2,66	8,229	34,12	8,0	610°-Isotherme
8	2,643	8,369	33,51	7,8	900°-Isotherme
		8,369			
9	2,631	8,379	33,44	7,9	984°-Isotherme
		8,378			
10	2,537	8,773	31,77	7,5	1160°-Isotherme
		8,779			
11	2,454	9,392	29,58	6,9	1000° Sonderpräparat
		9,372			
12	2,451	9,469	29,30	6,8	650° reduziert
13	2,349	10,34	26,67	5,95	650° reduziert
14	2,333	9,754	28,24	6,65	1000° Sonderpräparat
		9,759			
15	2,306	10,40	26,44	5,9	650° reduziert
16	2,262	10,88	25,17	5,5	1180° Sonderpräparat
		10,92			
17	2,207	10,93	25,00	5,6	1300° Sublimationsversuch
		10,95			
18	2,200	10,87	25,15	5,7	1160°-Isotherme
19	2,193	10,87	25,14	5,7	650° reduziert
20	2,162	11,07	24,62	5,5	1300° Sublimationsversuch
		11,09			
21	2,152	10,62	25,58	6,0	650° reduziert
22	2,098	10,94	24,84	5,7	1100° durch Oxydation von UO_2
		10,93			
23	2,078	10,72	25,31	6,1	650° reduziert
24	2,022	10,82	25,01	6,1	1000° reduziert
25	2,018	10,71	25,25	6,2	aus schwarzem U_3O_8 bei 600° reduziert
26	2,000	10,73	25,21	6,3	1000° reduziert
		10,71			
27	2,000	10,82	24,97	6,15	1300° Sublimationsversuch
28	1,992	10,80	25,03	6,2	1300° Sonderpräparat
		10,79			

In Tabelle 12 sind die Resultate der Dichtemessungen enthalten, die H. MÜLLER an den Präparaten, die er teils als Endprodukte von tensimetrischen oder Sublimationsversuchen, teils aus Sonderdarstellungen erhalten hatte, nach dem hier üblichen Petroleum-Hochvakuumverfahren ausführte. Die Sauerstoffvolumina der vorletzten Spalte sind aus den Molekularräumen der vorhergehenden durch

Subtraktion von 12,7, dem Atomvolumen des Urans, und Division mit den Sauerstoffkoeffizienten der Formeln erhalten worden. Wenn man zunächst die Molekularvolumina von UO_2 an aufwärts verfolgt (vgl. dazu Fig. 13), sieht man, daß diese — vielleicht abgesehen von Nr. 20, dem bei 1300° sehr lange gesinterten Präparat¹⁾ — bis $\text{UO}_{2,26}$ ziemlich dieselben bleiben. Aber wir vermögen dies jetzt zu verstehen; denn ebenda liegt die Sättigungsgrenze von UO_2 mit U_3O_8 ; darüber hinaus bei $\text{UO}_{2,3}$ tritt die zweite Phase auf und von $\text{UO}_{2,306}$ bis $\text{UO}_{2,920}$ nimmt das Volumen regelmäßig zu, ohne daß bei U_3O_8 eine Diskontinuität hervorträte. Erst zuletzt steigt die Kurve bis zu dem, als amorphen Stoff, abseits stehenden $\text{UO}_{3,07}$ steiler.

In dem Gebiete UO_2 bis $\text{UO}_{2,26}$ löst sich danach der Sauerstoff ohne Volumvermehrung. Eine Aufnahme von mehr Sauerstoff

in die Lösung ließ sich im Laboratoriumsversuche nicht erzielen; wohl aber findet sich in der Natur eine solche ohne Volumvermehrung bis zur Zusammensetzung U_3O_8 vorgeschrittene Lösung im instabilen Cleveit, der, wie erinnerlich, die Gitterstruktur und die Gitterkonstante des UO_2 besitzt. Die in Rede stehenden künstlichen Lösungen stellen also das stabile Anfangsstadium der Cleveitbildung vor.

¹⁾ Die thermische Vorbehandlung ist von gewissem Einflusse auf die Dichte; ein bei 900° reduziertes UO_2 hatte die Dichte 10,4, dasselbe bei 1300° längere Zeit erhitzt, 10,6. Auch die folgende Zusammenstellung zeigt an den verhältnismäßig kleinen Molekularräumen von Hochtemperaturpräparaten einen Sinterungseinfluß.

Über 1000°		Unter 1000°	
Formel	Mol.-Vol.	Formel	Mol.-Vol.
2,022	25,01	2,018	25,25
2,098	24,84	2,078	25,31
2,162	24,62	2,152	25,58

Im Ganzen entstellen aber die absichtlich stark geänderten Herstellungsbedingungen die Gesamtübersicht nicht.

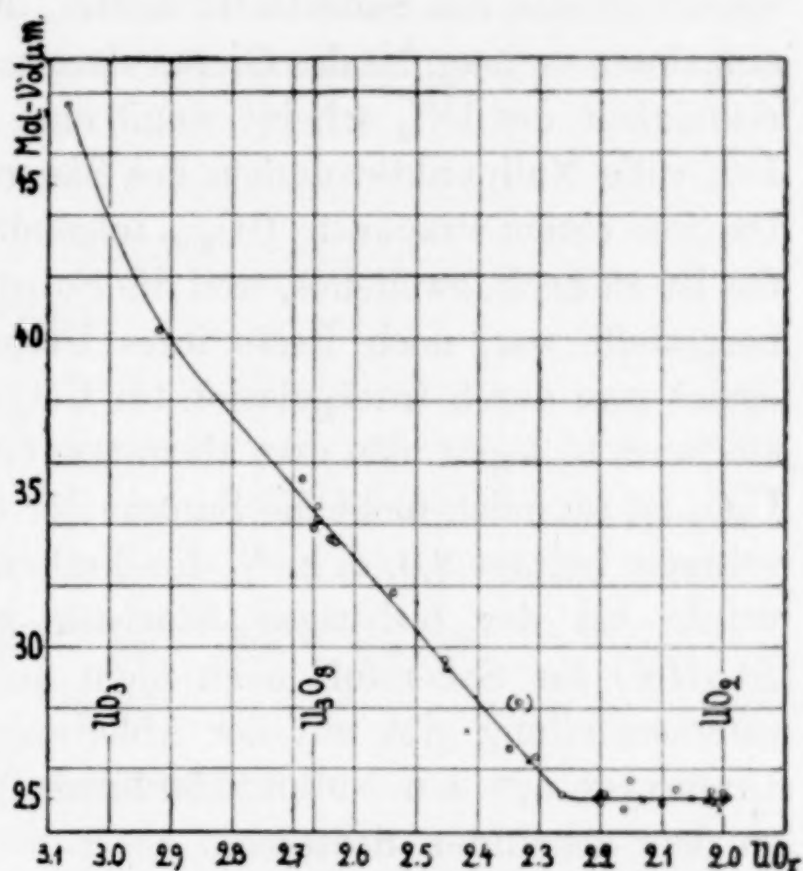


Fig. 13.

Wenn die Molekularvolumina trotz wachsenden Sauerstoffgehaltes gleich bleiben, so müssen die subtraktiv ermittelten Sauerstoffvolumina sinken. Wie man sieht, gehen die Werte von 6,2 (bei UO_2) aus durch ein Minimum zwischen $\text{UO}_{2,16}$ und $\text{UO}_{2,26}$ mit $\text{O} = 5,5$. Dieser Betrag kommt dem halben Nullpunktsvolumen des Sauerstoffs 5,4 sehr nahe. Es ist merkwürdig, daß UO_2 selbst nicht das Grenzvolumen des Sauerstoffs besitzt, daß es aber so viel Sauerstoff aufzulösen vermag, bis das Grenzvolumen erreicht ist; die relative Weiträumigkeit des UO_2 scheint somit eine Ursache des Lösevermögens. Das volle Nullpunktsvolumen des Sauerstoffs findet man beim UO_3 . Das aus einem Präparate $\text{UO}_{3,07}$ folgende Sauerstoffvolumen ist 11,4; das ist zu hoch, zweifellos, weil die Substanz, die aus Tetroxydhydrat hergestellt war, noch Reste ihres Ursprungs enthielt. Aus Fig. 13 findet man durch Interpolation für UO_3 ein Volumen, das den Sauerstoffwert 10,4 gibt, den man als untere Grenzzahl zu betrachten hätte. U_3O_8 ist räumlich nicht die Summe der Grenzoxyde; sein Sauerstoffvolumen beträgt 8,0, d. h. $\frac{3}{4}$ des Nullpunktsvolumens; dieser Faktor wurde bei der bisherigen Statistik zum Volumensatz fester Stoffe¹⁾ für Sauerstoff noch nicht angetroffen. Die folgende Zusammenstellung gibt mit der Ableitung der Molekularvolumina der Uranoxyde aus den Nullpunkträumen zugleich einen neuen Beitrag zu dem genannten Satze:

	Sauerstoffvolumen		Bruchteil des Nullpunktvolumens
	Gef.	Ber.	
$\text{UO}_{3,07}$	11,4	10,7	4/4
$\cdot \text{UO}_{3,00}$ interpoliert	10,4	10,7	
U_3O_8	8,0	8,0	3/4
Lösung maximaler Dichte von O in UO_2	5,5	5,4	2/4

VIII. Übersicht über das Zustandgebiet zwischen UO_3 und UO_2 .

Eine ähnliche Gesamtübersicht über das Gebiet zwischen Urantrioxyd und Urandioxyd, wie Fig. 13 sie für die Molekularvolumina gab, erlaubt Tabelle 13 betreffs der Farbe und des Kristallbaues. Die Angaben über die Farben sind zum Teil im Vorhergehenden im einzelnen erläutert. In den Gittern dominiert der linienreiche Typus des U_3O_8 .

¹⁾ W. BILTZ, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl., 16. Juli 1926; Ann. 453 (WALLACH-Festschrift) (1927), 259.

Fig. 14 gibt mit einem schmalen Ausschnitte aus den Affinitätsmessungen einen kleinen Überblick über die Zustandsmöglichkeiten der vorliegenden Stoffe. Zur Zeichnung dieser Isobaren wurden den Isothermentafeln die für 10 mm Sauerstoffdruck zusammengehörigen Paare von Temperatur und Konzentration entnommen.

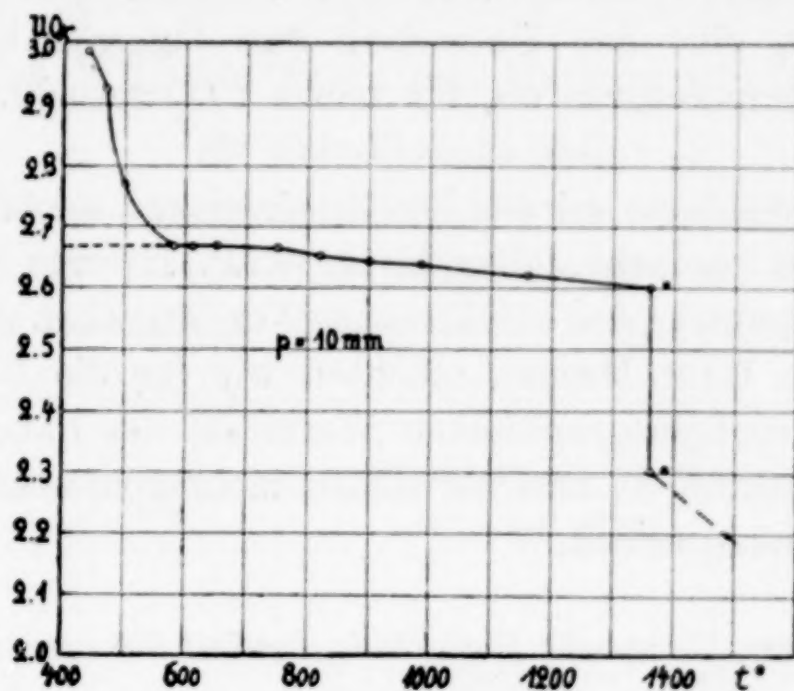


Fig. 14.

Tabelle 13.

Farbe und Gitter von Uranoxyden.

Sauerstoffkoeffizient	Farbe	Röntgenbefund
3,0	hell orangegelb	amorph
2,9	hell graubraun mit grünem Stich	U_3O_8
2,8	zunehmend grünlicher moosgrün bis olivgrün	U_3O_8
2,67	{ (bei tiefen Temperaturen hergestellt); schwarzgrün (bei hohen Temperaturen hergestellt)	U_3O_8
2,6	{ tiefschwarz	{ U_3O_8 vielleicht UO_2
2,5		
2,4		
2,3		
2,2		
2,1	schwarz	UO_2
2,0	{ braun (aus grünem U_3O_8) dunkelbraun, etwas violettstichig (aus schwarzem U_3O_8)	

Im Gebiete zwischen $UO_{2,6}$ und $UO_{2,3}$ gestatten die Tensionskurven unschwer die Extrapolation auf $p = 10$; diese Punkte tragen in der Figur einen Stern. Von reinem UO_3 aus sinkt mit steigender Temperatur der Sauerstoffgehalt bis zum U_3O_8 , welcher Stoff von 580 bis

650° und wohl etwas darüber hinaus beständig ist. Ein Gebiet mit zwei Phasen tritt zwischen UO_3 und U_3O_8 nicht auf; kein Stück der Verbindungskurve ist vertikal. Zwischen 750 und 1360° verliert U_3O_8 langsam Sauerstoff, bis von etwa $\text{UO}_{2,6}$ an weitere Abgabe von Sauerstoff eine zweite Phase erzeugt; die Vertikalstrecke bis $\text{UO}_{2,3}$ entspricht diesem Zweiphasengebiete. Das an Sauerstoff gesättigte UO_2 gibt den Überschuß erst langsam bei extrem zu steigenden Temperaturen ab, bis reines UO_2 zurückbleibt.

Auch am Schlusse sei des bereits einleitend genannten, wesentlichen Anteiles gedacht, den Herr G. F. HÜTTIG und Fräulein E. VON SCHROEDER an den aufklärenden Vorversuchen zu dieser Arbeit haben. Herrn KARL MEISEL möchten wir für die Beobachtungen, die er in der röntgenographischen Werkstatt des Laboratoriums für diese Arbeit ausführte, und für seinen fachmännischen Rat unseren besten Dank aussprechen.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1927.

Über Gasabgabe aus heißen Quarzgeräten.

Von WILHELM BILTZ und HELMUT MÜLLER.

Mit einer Figur im Text.

Bei der Vorbereitung der Versuche zur thermischen Zersetzung des U_3O_8 (vgl. die vorangehende Abhandlung) schien es uns nötig, ein Quarzgerät zu besitzen, das bei 1000° mehrere Stunden hindurch

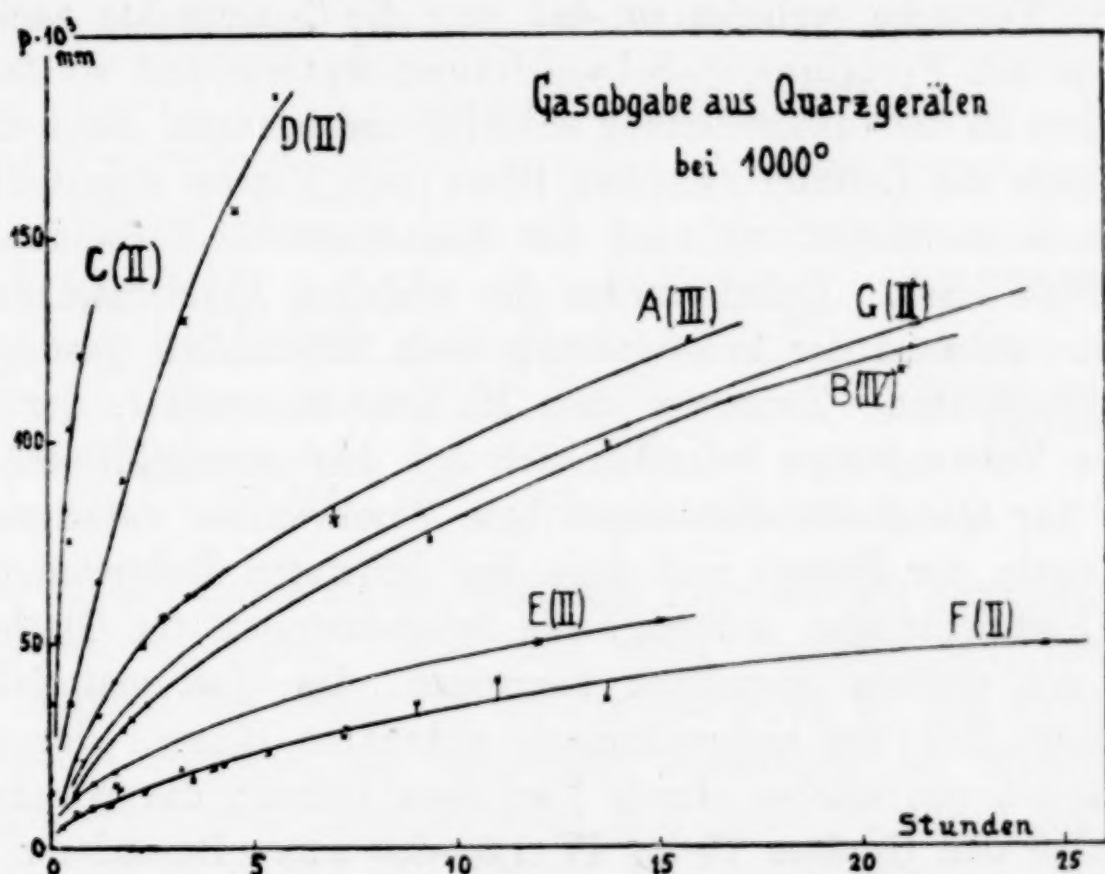


Fig. 1.

Drucke von einigen tausendstel Millimetern konstant hält. Glücklicherweise waren in Wirklichkeit die Versuche nicht so anspruchsvoll, denn das apparative Ziel wurde nicht erreicht. Das Ergebnis unserer Bemühungen deutet auf eine Fähigkeit des Quarzglases, Gase in Lösung ungemein festzuhalten, eine Eigenschaft, die, obwohl nicht gänzlich neu, doch in dem vorliegenden Ausmaße an führenden technischen Stellen und in der wissenschaftlichen Literatur nicht hinreichend bekannt geworden ist.

Zur Verfügung standen vier Quarzgeräte von der Form, wie sie Figur 1 der vorangehenden Mitteilung zeigt: Die durch einen

Quarz-Glasschliff mit der Leitung zum Manometer und zur Pumpe in Verbindung stehende Birne war bis weit in ihren Halsteil hinauf von einem Quarzmantel umgeben, der während der Versuche dauernd auf 10^{-3} mm evakuiert wurde. Durch diese Vorkehrung schützt man sich nach HENGLEIN¹⁾ wirksam gegen die Durchlässigkeit des erhitzten Quarzglases für Fremdgase von außen. Die Geräte I, II und IV waren von der gleichen Firma geliefert. Gerät II war unter Verwendung acetylenhaltigen Wasserstoffs geblasen worden; beim Gerät IV war unser Wunsch berücksichtigt worden, bei der Herstellung nur Wasserstoff zu verwenden. Gerät III war von einer anderen Firma bezogen worden; über dessen Herstellung liegen nähere Angaben nicht vor; es verhielt sich ähnlich wie Gerät IV.

Die Versuche verliefen so, daß man die Quarzgeräte nach dem Reinigen mit Pyrochromat-Schwefelsäure, Spülen und vorläufigem Ausglühen an die Vakuumleitung anschloß und erhitze. Nach einiger Zeit wurde die Leitung zwischen Birne und Pumpe abgestellt und der Druck beobachtet, während der Mantelraum in Verbindung mit der Pumpe blieb. Dabei wurden die üblichen Vorsichtsmaßregeln in einem während der Arbeitsperiode nach Möglichkeit gesteigerten Maße beobachtet. Zwischen dem McLeod-Manometer, der Birne und der Volmerpumpe befanden sich bei den entscheidenden Versuchen nur Quecksilberdichtungen bzw. Stockventile; zwischen dem Mantelraum, der Pumpe und dem hier benutzten Redenmanometer waren Fettdichtungen zulässig; die Schmelzstellen der Glasleitung waren mit weißem Siegelack überzogen; das Quarzmaterial war weitgehend frei von makroskopisch sichtbaren Blasen oder wurde nachträglich von solchen durch Verblasen befreit; die Wandstärke betrug bei den Geräten II bis IV 1,5–2,0 mm. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß die Verblasestelle zwischen dem Mantel und dem Hals der Birne einwandfrei war; diese Stelle war, damit sie kalt bliebe, so hoch gelegt, daß die Ofenwärme sie nicht nennenswert erhitze; sie wurde zudem durch einen Ventilator oder eine Kühlschlange gekühlt.

Schon einfache Vorversuche mit Gerät I zeigten, daß zwar bei tiefen Temperaturen die Druckkonstanz nicht sehr viel zu wünschen übrig ließ, daß aber über etwa 600° der Druck in der Birne schnell stieg, während im Mantel Hochvakuum herrschte:

	t° :	500°	600°	650°
$p \cdot 10^3$ mm nach 5 Std.:		5	10	55

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 123 (1922), 140.

Tabelle 1.

Gerät	Vorbehandlung im Vakuum		Prüfung			
	Erhitzungs- zeit Tage	Erhitzungs- temperatur t°	bei t°	Prüfungs- zeit	$p \cdot 10^3$ mm	
					in der Birne	im Mantel- raum
III	3 $\frac{1}{2}$	500 1000	kalt 1000 ^o	14 Tage 4 Std.	10 65	— < 1
IV	2	500 bis 900	kalt 1000 ^o	15 $\frac{1}{2}$ Std. 4 Std.	4,2 46	< 1 < 1
II	2	500 bis 900	1000 ^o	4 Std.	52	< 1

Tabelle 2.

Nr.	t°	Prüfungszeit	$p \cdot 10^3$ mm		Bemerkung
			in der Birne	im Mantel- raum	
1	kalt	4 Std.	1,3	< 1	—
2	930	12 Min.	55	41	Mantelraum nicht evakuiert
3	930	11 Min.	41	1,8	—
4	1000	13 Min.	26	< 1	Zwischen 3 und 4 16 Std. bei 1000 ^o evakuiert
5	635	4 Std.	0,6	< 1	—
6	515	6 Std.	0,6	< 1	—

In Tabelle 1 sind einige endgültige Versuche mit den Geräten III und IV wiedergegeben. Wie man sieht, steigerte sich innerhalb von 4 Stunden der Druck im Inneren der Birne bis auf hundertstel Millimeter, trotzdem ein tagelanges Ausglühen im Hochvakuum vorhergegangen war. Ausführlicher gibt diese Versuche die Figur mit den Kurven *A* und *B*¹⁾ wieder; die Drucke betrugen schließlich zehntel Millimeter. Eine besonders ausführliche Prüfung erfuhr Gerät II. Wie Tabelle 2, Nr. 1, Nr. 5 und Nr. 6 zeigen, war das Vakuum zwischen Zimmertemperatur und 635^o befriedigend. Aber Nr. 2 und Nr. 3 und ausführlicher Kurve *C* der Figur beweisen die äußerst starke Druckerhöhung zwischen 900 und 1000^o. Eine Entgasung zwischen Versuch 3 und 4 (Kurve *D*) verbesserte das Gerät ein wenig. Zu einer nennenswerten Verbesserung führte erst eine ausgiebige Vorbehandlung. Wie nach Abschluß der Versuchsreihe der Tabelle 2 auffiel, war nämlich die Innenwand der Birne grau-schwarz beschlagen und zwar dort am stärksten, wo sie am heißesten

¹⁾ Die römischen Ziffern der Figur bezeichnen das Gerät.

gewesen war. Der Beschlag verschwand beim Erhitzen in Sauerstoff, kehrte aber nach weiteren Vakuumbehandlungen zunächst immer wieder; erst eine sehr intensive Oxydation brachte ihn endgültig zum Verschwinden und damit zugleich eine wesentliche Verbesserung des Gerätes (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Vorbehandlung bei 1000°		Prüfung bei 1000°			
Dauer in Stund.	Zahl der Füllungen mit O ₂	Prüfungszeit in Stunden	$p \cdot 10^3$ mm		Beschlag
			in der Birne	im Mantelraum	
—	—	1½	67	< 1	Deutlich
90	15	1	9,5	< 1	schwach
110	31	1	9,0	< 1	nicht
12	8	1½	15	< 1	} vorhanden

Man hielt dazu das Gerät bis zu 110 Stunden auf 1000° abwechselnd mit Sauerstoff gefüllt und evakuiert. Die Beschlagbildung blieb schließlich aus, und wir bekamen so unseren relativ besten Apparat, der, wie die Kurven *E* und *F* der Figur ausführlicher zeigen, 15 Stunden hindurch wenigstens ein Vakuum von einigen hundertstel Millimetern hielt. Bemerkenswert ist, daß im Mantelraum niemals ein Beschlag auftrat und daß sich dort überhaupt etwas leichter ein besseres Vakuum, als in der Birne erzielen ließ¹⁾, obwohl hier das Druckgefälle beiderseits der Quarzwandung eine Atmosphäre betrug. Das Gerät II wurde zu zahlreichen Messungen verwendet und schließlich nochmals einer Vakuumprüfung unterworfen. Wie Tabelle 1 und Kurve *G* zeigen, war es inzwischen wieder etwas schlechter geworden und nur von der Güte der Geräte III und IV.

Man hat, obwohl der unmittelbare analytische Nachweis leider fehlt, nach den Ergebnissen mit Gerät II durchaus den Eindruck, daß hier im Quarz ein gelöstes kohlenstoffhaltiges Gas (CO?) vorlag, das nur sehr langsam und unter Zersetzung abgegeben wurde; im Quarz des Mantels, der dem Einflusse der Außenluft dauernd in einem gewissen Betrage ausgesetzt war, verlief diese Entgasung bzw. diese Oxydation schneller. Das ohne Acetylen geblasene Gerät IV hatte keine Spur von Beschlag gezeigt, und ebensowenig das Gerät III, bei dem man freilich der Sicherheit halber eine, wenn auch nur kurze, Sauerstoffbehandlung vorgenommen hatte.

¹⁾ Vgl. Tabelle 2, Nr. 2, wo, obwohl auch im Mantelraum nicht evakuiert wurde, dort das Vakuum etwas besser blieb, als in der Birne.

Zusammenfassend läßt sich das Resultat aller Versuche so deuten, wie es eingangs geschah: Da eine Undichtigkeit sicher nicht vorliegt, da auch Diffusion von atmosphärischer Luft ausgeschlossen ist, da sich durch passende Vorbehandlung eine Verbesserung erreichen läßt und, da schließlich der Fehler mit der Art der Herstellung der Geräte in einem Zusammenhang zu stehen scheint, bleibt nur übrig anzunehmen, daß Quarzglas bei der Herstellung, bei der Behandlung vor dem Gebläse und auch beim Handhaben an der Luft (vgl. Kurve *G* gegen Kurve *F*) Gase löst und sehr festhält. Der hierdurch hervorgerufene Fehler mag bei manchen Quarzgeräten zufällig so gering werden, wie bei den von HENGLEIN benutzten Apparaten; aber er dürfte normalerweise den Fehler infolge von Durchlässigkeit weit übersteigen. Das ist vereinbar mit Erfahrungen von M. BODENSTEIN und F. KRANENDIECK¹⁾, wonach bei 880° die Durchlässigkeit des Quarzglases sich zwar auf Moleküle von kleinstem Querschnitte beschränkt, wohl aber ein ganz ausgeprägtes Lösevermögen für so große Moleküle besteht, wie die des Ammoniaks und des Kohlenoxyds.²⁾

¹⁾ NERNST-Festschrift 1912, 99. Halle a. d. S. bei W. Knapp.

²⁾ Z. phys. Chem. 60 (1907), 60.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1927.

Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte. V.¹⁾**Über die Atomgewichte von Silber, Chlor und Kalium.**

Von E. ZINTL und J. GOUBEAU.

Wie in der III. Mitteilung über fundamentale Atomgewichte eingangs betont wurde, besteht die zur Zeit vordringlichste Aufgabe der Präzisionsanalyse in einer genaueren Festlegung des Silberatomgewichtes. Läßt sich die noch mit 1:10000 anzunehmende Unsicherheit dieser Konstanten verringern, so können die Atomgewichte der Elemente, soweit sie durch die modernen Methoden der Halogenidanalyse auf Silber bezogen sind, mit höherer Genauigkeit angegeben werden.

Die Entscheidung über einen genaueren Wert des Silberatomgewichtes ist dieser Konsequenzen halber nur auf Grund mehrerer unabhängiger Methoden möglich. Die Bestimmung des Verhältnisses $\text{NaNO}_3:\text{NaCl}$ unter Berücksichtigung der Relationen $\text{NaCl}:\text{Ag}$ und $\text{AgCl}:\text{Ag}$ (II. Mitteilung) ergab schon $\text{Ag} = 107,880$ in nahezu vollständiger Übereinstimmung mit $\text{Ag} = 107,879$ aus der Analyse des Silbernitrats (III. Mitteilung).

In der vorliegenden Untersuchung wird über die Bestimmung des Verhältnisses $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ berichtet, aus dem sich durch Kombination mit $\text{KCl}:\text{Ag}$ und $\text{AgCl}:\text{Ag}$ die Atomgewichte von Silber, Chlor und Kalium berechnen lassen, wenn das Atomgewicht des Stickstoffs als hinreichend genau bekannt angenommen wird.

Dieser Weg ist dem in der II. Mitteilung angegebenen analog; die Methode wurde aber jetzt in ihrer Anwendung auf die Kaliumsalze insofern wesentlich verbessert, als die notwendigerweise pulverförmigen Wägekörper KNO_3 und KCl nicht mehr in Luft, sondern im Vakuum zur Wägung kamen. Die Technik dieser Vakuumwägungen haben wir bereits beschrieben (2).

Die Verhältnisse $\text{KCl}:\text{Ag}$ und $\text{AgCl}:\text{Ag}$, deren Werte hier als bekannt vorausgesetzt sind, wurden bereits einer Revision unterzogen (IV. Mitteilung). Dabei zeigte sich übereinstimmend an fünf verschiedenen Präparaten von Kaliumchlorid, daß $\text{KCl}:\text{Ag}$ um

1:3000 niedriger anzusetzen ist als RICHARDS und STÄHLER (3) in ihrer bisher als einwandfrei betrachteten Untersuchung gefunden hatten. Für AgCl:Ag ergab sich praktisch vollständige Übereinstimmung mit dem Wert von RICHARDS und WELLS (4), der auch durch eine neuerdings im hiesigen Laboratorium durchgeführte Chlorsilbersynthese genau bestätigt wurde. Damit erscheint der Wert für das letztere Verhältnis vollkommen gesichert. Bezüglich KCl:Ag könnten vielleicht noch Zweifel bestehen, ob das Resultat von RICHARDS und STÄHLER oder jenes in unserer IV. Mitteilung erhaltene der Wahrheit näher kommt, wenn wir auch lediglich aus den dort angegebenen Gründen letzterem den Vorzug geben. Wir werden aber weiter unten bei der Diskussion unserer Ergebnisse zeigen, daß nur letzteres mit anderen fundamentalen Relationen einwandfrei verträglich ist, während die Zahl von RICHARDS und STÄHLER zu Widersprüchen führt.

Es erübrigt sich, auf eine Reihe älterer Bestimmungen des Verhältnisses $\text{KNO}_3:\text{KCl}$ einzugehen, die nur mehr historisches Interesse beanspruchen können (5).

Reagentien.

Für die Herstellung reinsten Wassers, sowie reiner Schwefelsäure und Salzsäure, die zur Entwicklung von Chlorwasserstoff bei der Umwandlung des Kaliumnitrats in Chlorid verwendet wurden, vgl. die II. Mitteilung, S. 226.

Ausgangsmaterial.

Nach den Untersuchungen von RICHARDS und STÄHLER lassen sich durch Umkristallisieren die Verunreinigungen aus Kaliumnitrat leicht abtrennen, insbesondere kann das Natrium schon durch zwei Kristallisationen angeblich so weitgehend entfernt werden, daß es selbst spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen ist.

Reinstes käufliches Kaliumnitrat wurde deshalb zunächst fünfmal in Porzellengefäßen aus reinstem Wasser umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde immer möglichst vollständig durch Zentrifugieren entfernt, ein Verfahren, das nach RICHARDS (6) mindestens zehnmal wirkungsvoller ist als einfaches Absaugen. Die gesättigte Lösung des Salzes wurde vor der ersten und letzten Kristallisation filtriert.

STAS konnte bei Verwendung von Glasgefäßen Kaliumnitrat nie frei von Kieselsäure erhalten. Wir unterwarfen daher das vorgereinigte Salz weiteren fünf Kristallisationen, bei denen es ausschließlich mit Platin in Berührung kam. Die Lösung wurde wiederum

bei der ersten und letzten Kristallisation durch einen Platingooch-tiegel filtriert, zum Abschleudern der Mutterlauge dienten Platintrichter mit Platindeckeln. Selbstverständlich wurde alle Sorgfalt darauf verwandt, den Staub der Luft fernzuhalten.

Das gereinigte Kaliumnitrat wurde in Quarzschälchen über frisch umgeschmolzenem Ätzkali von der Hauptmenge des anhaftenden Wassers befreit und dann zur völligen Entwässerung geschmolzen. Aus einer Untersuchung von RICHARDS und ARCHIBALD (7) geht schon hervor, daß diese Operation jedenfalls ohne eine merklich ins Gewicht fallende Zersetzung ausgeführt werden kann, wenn der Schmelzpunkt dabei nicht sehr weit überschritten wird. Da nun ein kompakter Schmelzkuchen von Kaliumnitrat durch Chlorwasserstoff nur langsam, gepulvertes Nitrat aber viel rascher in Chlorid verwandelt wird, so zogen wir es vor, eine größere Menge des Nitrats auf einmal zu schmelzen und dann im gepulverten Zustand zur Analyse zu bringen. Das gleiche Verfahren war schon bei der Analyse des Natriumnitrats in Anwendung gekommen.

Wir prüften zunächst, ob sich das Salz in Platin schmelzen läßt, ohne das Gefäß unter Auflösung von Platin anzugreifen. Zu diesem Zweck wurden in einer Platinschale 40 g und in einem Platintiegel 16 g reinstes Nitrat im elektrisch geheizten Porzellanofen geschmolzen, wobei die Temperatur nur wenig über den Schmelzpunkt stieg. Die Prüfung beider Salzproben auf Platin mit Zinnchlorür fiel negativ aus, obwohl 0,01 mg Platin in 3 g Nitrat so noch leicht nachzuweisen war. Zudem änderte sich das Gewicht der Gefäße nicht merklich infolge der Schmelzoperation; die Schale nahm um 0,01 mg ab, der Tiegel blieb auf fünf Dezimalen gewichtskonstant.

Freies Alkali konnte in der Lösung des geschmolzenen Salzes nicht nachgewiesen werden; sie reagierte gegen Methylrot vollkommen neutral. Dagegen trat beim Schmelzen stets Bildung sehr geringer Mengen Nitrit ein. Die Nitritbestimmung wurde kolorimetrisch mit dem GRIESS'schen Reagens ausgeführt (vgl. II. Mitteilung, S. 230). Dabei zeigte sich, daß bereits das ungeschmolzene Salz eine kleine Menge Nitrit enthielt, die vermutlich durch Photolyse der Nitratlösung (8) bei der Kristallisation gebildet wurde. Durch das Schmelzen stieg der Nitritgehalt auf 0,010 mg Nitrit pro g Kaliumnitrat, einem Gewichtsdefizit von 0,002 mg für jedes Gramm Kaliumnitrat entsprechend. Bei den Umwandlungen des Nitrats in Chlorid wurde eine diesbezügliche kleine Korrektur am Gewicht des Nitrats angebracht, die im Höchstfall die Wägefehler gerade etwas überstieg.

Das geschmolzene reine Kaliumnitrat wurde in einer Achatreibschale unter Ausschluß von Staub rasch gepulvert und in einer Quarzschale im Exsiccator über umgeschmolzenem Ätzkali aufbewahrt.

Apparatur.

Die Umwandlung des Nitrats in Chlorid erfolgte durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom; die Apparatur hierzu wurde schon in der II. Mitteilung beschrieben.

Wage und Gewichte.

Wir benutzten eine ausgezeichnete Wage mit Mikroskopablesung von KAISER u. SIEVERS, Hamburg, welche für die vorliegende Untersuchung reserviert war. Die Wage wurde durch einen Schild aus Pappe mit Ausschnitt für das Ablesemikroskop vor der Körperwärme des Beobachters geschützt. Im Innern des Gehäuses befand sich ein Stück Uranpecherz zur Zerstreuung elektrischer Ladungen. Der Wägefehler betrug im Höchstfall 0,01 mg.

Der Gewichtssatz mit Grammgewichten aus Bergkristall und Bruchgrammen aus Platin wurde vor der Untersuchung sorgfältig nach RICHARDS geeicht.

Die Wägung der luftgefüllten Wägegläschen wurde nach der Substitutionsmethode mit Gegengewichten ausgeführt, die einige Milligramme leichter als das Original waren. Bei der Wägung im Vakuum fand wegen des verhältnismäßig großen Volumens der Wägegläschen die Doppelwägung Anwendung.

Die Wägegläschen mit Inhalt blieben vor jeder Wägung zum Zweck des Temperatenausgleichs 2 Stunden neben der Wage stehen. Schwingungsablesungen wurden erst nach viertelstündigem Verweilen auf der Wage vorgenommen, so daß sich die Wasserhaut auf der Oberfläche ausbilden konnte. Wenn drei Ablesungen in Abständen von 5 Minuten innerhalb 0,005 mg übereinstimmten, wurde das Gewicht als konstant betrachtet.

Alle Wägungen wurden auf das Vakuum reduziert unter Zugrundelegung folgender Dichtewerte:

Quarz	2,65
Kaliumchlorid	1,995
Kaliumnitrat	2,09

Es mag darauf hingewiesen werden, daß auch für die Platinbruchgramme bei der Reduktion aufs Vakuum die Dichte des

Quarzes benutzt wurde, weil das 10 g-Stück aus Quarz als Standard diente und bei der Eichung Quarz- und Platingewichte ohne Vakuumkorrektur in Luft verglichen wurden.

Die Dichte der Luft wurde bei jeder Wägung aus Barometerstand, Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit berechnet nach der Formel:

$$1 = 1_{760,t} \frac{b_r - 0,375 e}{760},$$

wobei $1_{760,t}$ die Luftdichte bei t° und 760 mm (entnommen aus LANDOLT-BÖRNSTEIN), b_r den reduzierten Barometerstand und e den Partialdruck des Wasserdampfes bedeutet. Letztere ergab sich aus der an einem Haarhygrometer abgelesenen prozentischen Feuchtigkeit h und der Spannkraft des Wasserdampfes p_t bei der Wägtemperatur t zu

$$e = p_t \frac{h}{100}.$$

Ausführung der Analysen.

Bei allen Analysen wurde das Gewicht des Nitrats und des Chlorids sowohl in Luft wie auch im Vakuum festgestellt. Für das zur Aufnahme der Substanzen dienende Schiffchen aus durchsichtigem Quarzglas kamen deshalb zwei Wägegläschen zur Anwendung, von denen das eine zur Wägung in Luft, das andere zur Wägung im Vakuum diente. In beiden Fällen wurde natürlich mit Gegengewichten gewogen. Wie in unserer Mitteilung über die Vakuumwägung gezeigt wurde, muß das Gewicht des Vakuumwägegläschen während der ganzen Analyse ständig kontrolliert werden; zu diesem Zweck wurde es mit einem Probekörper in Form eines Glasstabs beschickt, der im Vakuum annähernd gleiches Gewicht wie das Quarzschiffchen aufwies.

Zunächst wurde das Vakuumwägeglas mit dem Probekörper, dann das in trockner Luft ausgeglühte Quarzschiffchen sowohl im Luft- wie auch im Vakuumwägeglas gewogen. Beim Einfüllen des gepulverten Kaliumnitrats in das Schiffchen achteten wir sorgfältig darauf, daß keine Substanz an die Außenwand gelangte; zur Sicherheit wurde mit einem nicht fasernden, besonders gereinigten Läppchen abgewischt. Das Salz nimmt hierbei notwendigerweise an der Oberfläche seiner Teilchen wieder etwas Feuchtigkeit aus der Luft auf, die vor der Wägung durch Trocknung entfernt werden mußte; eine

Schmelzung war hierzu nicht erforderlich, weil es sich hier ja nicht um die Entfernung von eingeschlossenem Wasser handelte. Das Nitrat wurde deshalb im Quarzrohr des Einfüllapparats 2 Stunden in einem Strom trockener Luft auf 280° erhitzt und nach dem Erkalten in bekannter Weise in das Wägegglas eingeschlossen, ohne daß hierbei feuchte Luft Zutreten konnte.

Das in Luft gewogene Nitrat wurde in den Vakuumeinfüllapparat übergeführt, etwa 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur evakuiert, im Vakuum in das Wägegglas eingeschlossen und gewogen. Die Wiederholung dieser Operation ergab bei allen Analysen Gewichtskonstanz, während eine solche bei der Wägung in Luft niemals streng zu erreichen war infolge der wechselnden Gasadsorption an der Oberfläche; über diesen Punkt haben wir in unserer Mitteilung über die Vakuumwägung schon ausführlich berichtet. Zwischen beiden Vakuumwägungen wurde wie immer das Gewicht des Vakuumwägegläschens mit dem Probekörper kontrolliert.

Die Umwandlung in das Chlorid wurde durch Erhitzen des Nitrats im Chlorwasserstoffstrom bewerkstelligt. Für die ersten Stadien dieses Prozesses erwies sich eine Temperatur von 150° als zweckmäßig, die einerseits unter dem Schmelzpunkt des Nitrats und andererseits über dem Siedepunkt der Salpetersäure liegt. Sammelt sich nämlich im Schiffchen flüssige Salpetersäure an, so besteht die Gefahr, daß das Chlorid aus der Säure kristallisiert und etwas davon einschließt; außerdem „kriecht“ das Salz unter diesen Umständen immer aus dem Schiffchen heraus. Bei 150° geht die Umwandlung der Hauptmenge ruhig vonstatten und zwar in etwa einer Stunde pro g Nitrat. Die Temperatur wurde dann in $1\frac{1}{2}$ Stunden allmählich auf 450° gesteigert und 6 Stunden lang auf dieser Höhe gehalten; nach dieser Zeit war erfahrungsgemäß die Umwandlung vollständig, so daß die sehr empfindliche Probe auf Nitrat mit Diphenylamin stets völlig negativ ausfiel.

Bei 450° ist Kaliumchlorid in einem Strom trockenen Chlorwasserstoffs noch nicht merkbar flüchtig. Dies ergab sich aus einem Versuch, wobei eine Probe des Salzes steigenden Temperaturen ausgesetzt und dazwischen gewogen wurde:

Gewicht nach

	2	Stunden	bei	300°	3,24272 g,
weiteren	2	„	„	500°	3,24270 g,
„	5	„	„	500°	3,24270 g,
„	5	„	„	600°	3,24190 g.

Bei 600° beginnt also Kaliumchlorid wägbar zu verdampfen, während vielstündiges Erhitzen auf 500° keine Gewichtsänderung bewirkt. Zur Sicherheit wurde als Maximaltemperatur nur 450° gewählt.

Nach beendeter Umwandlung wurde der Chlorwasserstoff bei 450° während 20 Minuten durch Stickstoff verdrängt, hierauf nach Abkühlung im Stickstoffstrom 20 Minuten lang trockene Luft durchgeleitet, das Chlorid im Luftstrom in das Wägegglas eingeschlossen und schließlich gewogen. Auf diese Wägung in Luft folgte eine solche im Vakuum und beide wurden wiederholt, nachdem das Chlorid abermals im Chlorwasserstoffstrom auf 450° erhitzt worden war.

Nachfolgend ist das Protokoll einer Analyse im Auszug wiedergegeben:

	Scheinbares Gew. d. Probek. im Vak.	Vakuum- wägung	Luft- wägung	Vak. korr. mg	Korr. Gewicht
Schiffchen im Vakuum.	0,00158	—	—	—	—
	—	0,00177	—	—	—
	0,00155	—	—	—	—
Schiffchen in Luft . .	—	—	0,00675	—	—
KNO ₃ in Luft	—	—	13,04796	—	—
	—	—	13,04121	+ 1,47	13,04268
KNO ₃ im Vakuum. . .	—	13,04948	—	—	—
	—	0,00174	—	—	—
	—	13,04774	—	— 5,50	13,04224
	0,00153	—	—	—	—
KNO ₃ in Luft.	—	—	13,04788	—	—
	—	—	13,04113	+ 1,47	13,04260
KNO ₃ im Vakuum. . .	—	13,04948	—	—	—
	—	0,00173	—	—	—
	—	13,04775	—	— 5,50	13,04225
	0,00153	—	—	—	—
KCl in Luft.	—	—	9,62228	—	—
	—	—	9,61553	+ 1,33	9,61686
	0,00148	—	—	—	—
KCl im Vakuum . . .	—	9,62307	—	—	—
	—	0,00166	—	—	—
	—	9,62141	—	— 4,04	9,61737
	0,00144	—	—	—	—
KCl in Luft.	—	—	9,62258	—	—
	—	—	9,61583	+ 1,33	9,61716
KCl im Vakuum . . .	—	9,62305	—	—	—
	—	0,00162	—	—	—
	—	9,62143	—	— 4,07	9,61736
	0,00139	—	—	—	—

Die in der 2. Spalte angegebenen und in Abzug gebrachten Gewichte des leeren Schiffchens im Vakuum sind ebenso wie das in der 3. Spalte oben angeführte Luftgewicht des Schiffchens natürlich keine Absolutgewichte, sondern nur Differenzen mit dem Gegengewicht. Die ersteren berechnen sich aus dem anfänglichen Vakuumgewicht des Schiffchens 0,00177 g unter Berücksichtigung der Gewichtsänderung des Wägegläschens, gemessen am scheinbaren Gewicht des Probekörpers. Da der Probekörper im Wägegläschen vor der Wägung des leeren Schiffchens im Vakuum 0,00158, nachher aber 0,00155 g wog, so entspricht dem Gewicht des Schiffchens von 0,00177 g ein solches des Probekörpers von 0,00157 g. Beispielsweise wog nun der Probekörper vor der ersten Wägung des Kaliumchlorids im Vakuum 0,00148, nachher 0,00144 g, bei dieser Wägung selbst also 0,00146 g. Das Wägeglas hat also von Anfang an bis dahin um 0,00011 g abgenommen, weshalb das leere Schiffchen im Vakuum jetzt nur mehr mit 0,00166 g abzuziehen ist. Bei den Luftwägungen wird stets das anfangs ermittelte Gewicht des Schiffchens in Luft abgezogen. Die Vakuumkorrekturen erstrecken sich bei den Luftwägungen auf Substanz und Gewichtsstücke, bei den Vakuumwägungen nur auf die Gewichtsstücke und die Volumdifferenz von Wägeglas und Gegengewicht.

Resultate.

In unserer Mitteilung über die Vakuumwägung haben wir schon gezeigt, daß beim Erhitzen von Kaliumnitrat und Kaliumchlorid in trockener Luft niemals strenge Gewichtskonstanz erreicht wird, daß vielmehr das Gewicht dieser Salze unter diesen Umständen unregelmäßige Schwankungen zeigt, zu deren Erklärung eine wechselnde Adsorption von Luft an der Oberfläche der Pulver angenommen werden muß. Die bei unseren Analysen ermittelten und auf das Vakuum reduzierten „Luftgewichte“ von Kaliumnitrat und Kaliumchlorid ergeben infolgedessen für das Verhältnis $\text{KNO}_3 : \text{KCl}$ stark schwankende, unbrauchbare Werte. Da bei jeder Analyse sowohl das Nitrat wie auch das Chlorid zweimal in Luft gewogen wurde, so ist in der nachfolgenden Zusammenstellung aus den beiden ersten und den beiden zweiten reduzierten Luftgewichten das Verhältnis $\text{KNO}_3 : \text{KCl}$ berechnet.

Reduzierte Luftgewichte

Nr.	KNO ₃	KCl	KNO ₃ :KCl
1	6,88504	5,07669	1,35620
	6,88501	5,07663	1,35622
2	7,70387	5,68084	1,35614
	7,70382	5,68075	1,35613
3	8,14246	6,00415	1,35614
	8,14263	6,00404	1,35619
4	8,96716	6,61264	1,35611
	8,96710	6,61243	1,35606
5	7,81347	5,76152	1,35615
	7,81352	5,76144	1,35618
6	12,78860	9,42974	1,35617
	12,78874	9,42995	1,35621
7	13,04268	9,61686	1,35623
	13,04260	9,61716	1,35618
Mittel:			1,35617

Im Gegensatz hierzu zeigte sich bei wiederholter Wägung des Nitrats und Chlorids im Vakuum immer Gewichtskonstanz; die Vakuumgewichte ergeben für die Relation KNO₃:KCl sehr gut übereinstimmende Werte:

Vakuumgewichte

Nr.	KNO ₃	KCl	KNO ₃ :KCl
1	6,88476	5,07678	1,356127
2	7,70331	5,68051	1,356099
3	8,14250	6,00438	1,356093
4	8,96711	6,61239	1,356109
5	7,81340	5,76163	1,356109
6	12,78839	9,43007	1,356129
7	13,04224	9,61737	1,356113
Mittel:			1,356111

Die mittlere Abweichung vom Mittel beträgt nur 1:135000, das Ergebnis ist also $\text{KNO}_3 : \text{KCl} = 1,356111 \pm 0,000010$.

Berechnung der Atomgewichte von Silber, Kalium und Chlor.

Aus den drei Gleichungen

$$\text{KCl} : \text{Ag} = a, \quad \text{AgCl} : \text{Ag} = b, \quad \text{KNO}_3 : \text{KCl} = c$$

folgt:

$$\text{Ag} = \text{NO}_3 \frac{1}{a(c-1) + b - 1},$$

$$\text{K} = \text{NO}_3 \frac{a - b + 1}{a(c-1) + b - 1},$$

$$\text{Cl} = \text{NO}_3 \frac{b - 1}{a(c-1) + b - 1}.$$

Wie eingangs erwähnt, ist der Wert von $b = 1,328668$ als vollkommen gesichert zu betrachten. Unter Zugrundelegung von $N = 14,008$ und des in der IV. Mitteilung bestimmten Verhältnisses $a = 0,691149$ ergeben sich aus den mit Vakuumgewichten berechneten Verhältnissen c unserer Analysen folgende Werte für die Atomgewichte von Silber, Kalium und Chlor:

Nr.	c	Ag	K	Cl
1	1,356127	107,877	39,103	35,456
2	1,356099	107,880	39,105	35,457
3	1,356093	107,881	39,105	35,457
4	1,356109	107,879	39,104	35,456
5	1,356109	107,879	39,104	35,456
6	1,356129	107,877	39,103	35,456
7	1,356113	107,878	39,103	35,456
Mittel:	1,356111	107,879	39,104	35,456

Die endgültigen Resultate sind:

$$\text{Ag} = 107,879 \pm 0,0011$$

$$\text{K} = 39,104 \pm 0,0007$$

$$\text{Cl} = 35,456 \pm 0,0003$$

Der Einfluß einer etwaigen Unsicherheit im Atomgewicht des Stickstoffs ist gering; selbst eine Änderung des wahrscheinlichsten Wertes $N = 14,008$ um eine Einheit der dritten Dezimale verschiebt die Resultate für Ag, K und Cl nur wenig:

N	Ag	K	Cl
14,007	107,877	39,103	35,456
14,008	107,879	39,104	35,456
14,009	107,881	39,105	35,457

Als augenfälliges Beispiel für die Fehler, die durch Adsorption von Luft an pulverförmigen Wägekörpern hervorgerufen werden können, führen wir nachstehend die Werte für Ag, K und Cl an, die sich aus den reduzierten Luftgewichten von KNO_3 und KCl unserer Analysen berechnen.

Nr.	Ag	K	Cl
1	107,867	39,100	35,452
	107,864	39,099	35,451
2	107,875	39,102	35,455
	107,877	39,103	35,456
3	107,875	39,102	35,455
	107,868	39,100	35,453
4	107,879	39,104	35,456
	107,886	39,107	35,459
5	107,874	39,102	35,455
	107,870	39,101	35,453
6	107,871	39,101	35,454
	107,865	39,099	35,452
7	107,863	39,098	35,451
	107,877	39,103	35,456
Mittel:	107,872	39,102	35,454

Im Mittel würde sich also daraus ergeben $\text{Ag} = 107,872$, ein Wert, der dem von RICHARDS und WILLARD (9) aus $\text{LiClO}_4 : \text{LiCl} : \text{Ag}$ erhaltenen sehr nahe käme. Es sei jedoch nochmals ausdrücklich bemerkt, daß diese Übereinstimmung eine rein zufällige ist, weil die Luftgewichte des Nitrats und Chlorids keineswegs Konstanz aufwiesen, sondern regellosen Schwankungen infolge wechselnder Adsorption von Luft unterworfen waren.

Es bleibt noch zu untersuchen, welchen Einfluß diese Fehlerquelle bei der in der II. Mitteilung beschriebenen Bestimmung der Relation $\text{NaNO}_3 : \text{NaCl}$ ausübte. Da dort $\text{Ag} = 107,880$ und $\text{Cl} = 35,457$ gefunden wurde, so scheint in diesem Fall die Adsorption entweder geringer zu sein oder sich im Gewichtsverhältnis beider Salze zu kompensieren. Eine über die Wägefehler hinausreichende Inkonstanz der Luftgewichte war dort wahrscheinlich deswegen nicht festzustellen, weil wesentlich geringere Substanzmengen zur Anwendung kamen.

Diskussion der Resultate.

Der erhaltene Wert $\text{Ag} = 107,879$ ist in vollkommener Übereinstimmung mit der in unserer III. Mitteilung aus der Analyse des Silbernitrats abgeleiteten Zahl. Er differiert nur um eine Einheit der dritten Dezimale von dem bisher wahrscheinlichsten Wert 107,880 aus der Silbernitratsynthese von RICHARDS und FORBES (10). Diese Übereinstimmung berechtigt zur Vermutung, daß der Untersuchung von RICHARDS und WILLARD (9) über die Verhältnisse $\text{LiClO}_4 : \text{LiCl} : \text{Ag}$

ein systematischer Fehler anhaftet und die Entscheidung zwischen den fraglichen Werten $\text{Ag} = 107,88$ und $107,87$ zugunsten des höheren gefällt werden muß.

Was das Resultat $\text{K} = 39,104$ anlangt, so wird hierdurch der in der IV. Mitteilung über fundamentale Atomgewichte aus $\text{KCl} : \text{Ag}$ mit $\text{Ag} = 107,880$ und $\text{Cl} = 35,457$ abgeleitete Wert vollkommen bestätigt. RICHARDS hatte mit STÄHLER (11) und MÜLLER (12) bei den Analysen des Kaliumchlorids und -bromids übereinstimmend $\text{K} = 39,095$ erhalten. Dieser Wert dürfte also nach unseren Bestimmungen zu niedrig sein. RICHARDS und ARCHIBALD (7) berechneten dagegen aus Analysen von Kaliumchlorid, die von den Autoren als vorläufig gekennzeichnet wurden, die mit unserem Resultat übereinstimmende Zahl $\text{K} = 39,104$.

Es ist von Bedeutung, darauf hinzuweisen, daß die Werte für das Atomgewicht des Kaliums, wie sie sich aus $\text{KCl} : \text{Ag}$ unter Voraussetzung von $\text{Ag} = 107,880$ und $\text{Cl} = 35,457$ einerseits und aus $\text{KNO}_3 : \text{KCl}$ mit $\text{KCl} : \text{Ag}$ und $\text{AgCl} : \text{Ag}$ andererseits ableiten, nicht notwendig übereinstimmen müssen, falls eines dieser Verhältnisse mit einem Fehler behaftet ist. Im ersten Fall wird das Atomgewicht des Silbers aus der Relation $\text{AgNO}_3 : \text{Ag}$, das des Chlors aus $\text{AgCl} : \text{Ag}$ entnommen, so daß also in beiden Fällen für die Berechnung von Ag , K und Cl unter Voraussetzung von $\text{N} = 14,008$ drei Gleichungen zur Verwendung kommen, nämlich

1. $\text{AgNO}_3 : \text{Ag}, \quad \text{KCl} : \text{Ag}, \quad \text{AgCl} : \text{Ag}$
2. $\text{KNO}_3 : \text{KCl}, \quad \text{KCl} : \text{Ag}, \quad \text{AgCl} : \text{Ag}.$

Von diesen 4 Verhältnissen ist der Wert für $\text{AgNO}_3 : \text{Ag}$ durch die Silbernitrat-synthese von RICHARDS und FORBES (10) und durch die in unserer III. Mitteilung beschriebene Analyse des Silbernitrats als gesichert anzusehen, da beide praktisch zum gleichen Resultat führen. Das gleiche gilt für $\text{AgCl} : \text{Ag}$ aus den oben angegebenen Gründen. Während sich nun für das in der IV. Mitteilung gefundene Verhältnis $\text{KCl} : \text{Ag}$ praktisch identische Werte für Ag , K und Cl auf beiden Wegen ergeben:

1.	107,879	39,104	35,457
2.	107,879	39,104	35,456,

differieren sie mit dem von RICHARDS und STÄHLER (11) ermittelten Wert für $\text{KCl} : \text{Ag} = 0,691073$:

1.	107,879	39,096	35,457
2.	107,884	39,098	35,458.

Für $\text{AgNO}_3 : \text{Ag}$ wurde dabei der in unserer III. Mitteilung abgeleitete Wert 1,57479 benützt.

Fällt somit unsere Entscheidung zugunsten des höheren Wertes 39,104 für das Atomgewicht des Kaliums aus, so ist zu vermuten, daß auch RICHARDS und MÜLLER (12) für $\text{KBr} : \text{Ag}$ einen etwas zu niedrigen Wert fanden, weil sie daraus mit $\text{Ag} = 107,880$ und $\text{Br} = 79,916$ für Kalium 39,095 ableiteten. Die Klärung dieser Frage muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Das Resultat $\text{Cl} = 35,456$ schließlich bestätigt wiederum den geltenden Wert, der nach den Umrechnungen von MOLES (13) auch mit der aus Gasdichtmessungen erhaltenen Zahl praktisch übereinstimmt.

Literatur.

1. I.: HÖNIGSCHMID und ZINTL, *Ann.* **433** (1923), 201; II.: ZINTL und MEUWSEN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **136** (1924), 223; III.: HÖNIGSCHMID, ZINTL und THILO, vorst. Mitt.; IV.: HÖNIGSCHMID und GOUBEAU, vorst. Mitt.
2. Vgl. die voranstehende Mitteilung.
3. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 623.
4. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27** (1905), 527.
5. Vgl. darüber CLARKE, A Recalculation of the Atomic Weights.
6. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27** (1905), 105.
7. *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 373.
8. Vgl. dazu E. WARBURG, *Berl. Akad. Ber.* 1918, 1228; *Z. f. Physik* **29** (1924), 344; SURYANAVAYANA, *J. Sci. Assoc. Mah. Coll. Viz. II* (1924), 12.
9. *Z. anorg. Chem.* **66** (1910), 229.
10. *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 34.
11. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 623.
12. *Z. anorg. Chem.* **33** (1907), 333.
13. *Z. phys. Chem.* **115** (1925), 61; **117** (1925), 157.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1927.

Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte. VI.

Revision des Atomgewichtes des Chlors.

I. Eine vollständige Synthese des Chlorsilbers.

Von O. HÖNIGSCHMID und SAFDER BEDR CHAN.

II. Eine unvollständige Synthese des Chlorsilbers.

Von O. HÖNIGSCHMID und L. BIRCKENBACH.

Mit einer Figur im Text.

Vor drei Jahren führte der eine von uns in Gemeinschaft mit E. ZINTL (1) im Rahmen der Untersuchungen des Münchner Atomgewichts-Laboratoriums über die fundamentalen Atomgewichte eine vollständige Synthese des Bromsilbers mit gewogenem Brom und gewogenem Silber aus, durch welche einerseits eine damals als notwendig erscheinende Revision des Atomgewichtes des Broms bewirkt und andererseits ein Beitrag zur Klärung der strittigen Frage nach der Reinheit des Atomgewichtssilbers geliefert werden sollte. Die im Genfer Laboratorium ausgeführten physiko-chemischen Bestimmungen der Atomgewichte des Chlors und Broms führten GUYE (2) bei der Diskussion aller vorliegenden Ergebnisse dieser Untersuchungen dazu, als wahrscheinlichste Atomgewichte für die beiden Halogene die Werte $\text{Cl} = 35,461$ und $\text{Br} = 79,920$ anzunehmen im Gegensatz zu den niedrigeren und auch international angenommenen Werten $\text{Cl} = 35,457$ und $\text{Br} = 79,916$, welche auf den Ergebnissen der rein chemischen, der sogenannten klassischen Methoden der Harvardschule basieren. Die Diskrepanz zwischen den Resultaten der beiden verschiedenen Methoden suchte GUYE durch die Annahme zu erklären, daß das bei den chemisch-gravimetrischen Analysen verwendete Atomgewichtssilber noch diverse Verunreinigungen enthalte und stützte diese Annahme durch quantitative Messungen (3), welche die Unreinheit dieses Silbers erweisen sollten. In weiterer Verfolgung dieses Befundes berechnet er dann, indem er die physiko-chemischen Werte für Brom und Chlor als Basis nimmt und die von ihm experimentell ermittelte Unreinheit des Silbers prozentual

in Rechnung setzt, das nach seiner Ansicht wahrscheinlichste Atomgewicht des Silbers zu $\text{Ag} = 107,87$ und nimmt Veranlassung eindringlichst eine diesbezügliche Korrektur des derzeit gültigen internationalen Wertes $\text{Ag} = 107,88$ zu verlangen (2).

BAXTER (4) und seine Mitarbeiter ließen den gegen die Reinheit des Atomgewichtssilbers erhobenen Vorwurf nicht lange unwidersprochen, zeigten vielmehr durch eine exakte, nach Atomgewichtsmethoden ausgeführte Untersuchung, daß die tatsächlichen Verunreinigungen, wie Gaseinschlüsse, fremde Metalle und Feuchtigkeitshaut, nur in Spuren vorhanden seien, welche die bei Atomgewichtsbestimmungen im besten Falle erreichte Meßgenauigkeit nicht beeinflussen können.

Die obenerwähnte Bromsilbersynthese bestätigte BAXTER's Befund, da das aus gewogenen Mengen Brom und Silber erhaltene Silberbromid innerhalb engster Fehlergrenzen in der theoretisch erwarteten Menge zur Wägung gebracht werden konnte. Diese Synthese ergab für $\text{Ag} = 107,88$ das Atomgewicht des Broms zu $\text{Br} = 79,916$ in vollkommener Übereinstimmung mit dem internationalen Werte. Es war damals schon geplant, diese Untersuchung durch eine ähnliche Synthese des Chlorsilbers zu ergänzen und dieser Plan wurde auch durchgeführt, obwohl noch während der Vorversuche eine wichtige Mitteilung von MOLES (5) erschien, welche den von GUYE an der Richtigkeit der nach chemisch-gravimetrischen Methoden bestimmten Atomgewichten der Halogene geäußerten Zweifeln jede Grundlage entzog.

MOLES führte unter Verwendung der modernsten und sichersten Werte für λ (Abweichung vom AVOGADRO'schen Gesetz) eine Neuberechnung sämtlicher nach physiko-chemischen Methoden ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen der Halogene durch und kam zu dem Ergebnis, daß alle derartigen Bestimmungen, die als zuverlässig angesehen werden dürfen, bei Berücksichtigung aller Korrekturen für die Atomgewichte von Chlor und Brom die Werte $\text{Cl} = 35,458$ und $\text{Br} = 79,918$ ergeben, welche ausgezeichnet mit den nach klassischen chemischen Methoden erhaltenen übereinstimmen.

Was speziell das Chlor anbelangt, das uns hier besonders interessiert, so liegt eine ganze Reihe von ausgezeichneten, nach physiko-chemischen und modern chemischen Methoden ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen vor, die kurz skizziert werden mögen, um

zu zeigen, daß unter ihnen eine vollständige Chlorsilbersynthese, in der Art der von uns ausgeführten fehlt.

Zu diesen Atomgewichtsbestimmungen nach physiko-chemischen und modern chemischen Methoden diente viermal die Bestimmung der Dichte und dreimal die Synthese des Chlorwasserstoffs, weiter je einmal die Synthese von Ammoniumchlorid bzw. Nitrosylchlorid, wobei nur jene Untersuchungen berücksichtigt sind, welche die zu einer Neuberechnung nötigen Angaben und Daten enthalten.

GRAY und BURT (6) bestimmten die HCl-Dichte in einer als mustergültig angesehenen Untersuchung nach der volumetrischen Methode mit Rückkondensation. Das sorgfältig gereinigte und nach drei verschiedenen Methoden dargestellte Gas wurde in Glas- bzw. Quarzkolben von bekanntem Volumen gemessen, dann über Kokosnußkohle mit flüssiger Luft kondensiert und gewogen.

Das allgemeine Mittel aller ausgeführten Bestimmungen berechnet MOLES zu:

$$L_{\text{HCl}} = 1,63909 \pm 0,00006.$$

Eine neue Reihe von Bestimmungen, die GRAY und BURT (7) nach einer neuen Technik ausführten, wobei das Gas nach der Messung aus dem Volumeter durch Quecksilber verdrängt und auf Kohle kondensiert wurde, gab für das Litergewicht den Wert:

$$F_{\text{HCl}} = 1,63911 \pm 0,00007.$$

SCHEUER (8) bestimmte die Dichte nach der klassischen Methode der Genfer Schule, indem er das chemisch gereinigte und destillierte Gas in Glaskolben von verschiedenem Volumen wog.

Nach MOLES ergeben seine 28 Bestimmungen als Mittel:

$$L_{\text{HCl}} = 1,63922.$$

Bei Ausscheidung dreier von SCHEUER als nicht ganz einwandfrei angesehener Analysenreihen erniedrigt sich der Mittelwert auf:

$$L_{\text{HCl}} = 1,63913 \pm 0,00004.$$

Auch SCHEUER (9) wiederholte seine Messungen in etwas modifizierter Form, indem er zunächst das Gas nach der Genfer Methode wog, dann aber seine Ballons als Volumeter benutzte und das gemessene Gas auf Kohle kondensierte und wog.

Nach der Ballonmethode findet er als Mittelwert:

$$L_{\text{HCl}} = 1,63914$$

und nach der Volumetermethode:

$$L_{\text{HCl}} = 1,63909.$$

Aus allen diesen Bestimmungen berechnet MOLES für die beiden Autoren zwei Mittelwerte für das Atomgewicht des Chlors, wobei er folgende Grundwerte annimmt:

$$\begin{aligned} L_0 &= 1,42892 \\ 1 + \lambda (\text{HCl}) &= 1,00748 \\ 1 + \lambda (\text{O}_2) &= 1,00084 \\ \text{H} &= 1,0078. \end{aligned}$$

Atomgewicht des Chlors:

$$\begin{aligned} \text{GRAY und BURT} &\dots\dots\dots \text{Cl} = 35,457, \\ \text{SCHEUER} &\dots\dots\dots \text{Cl} = 35,458. \end{aligned}$$

Die erste quantitative Synthese des Chlorwasserstoffs stammt von DIXON und EDGAR (10). Beide Komponenten wurden für sich gewogen, und zwar das Chlor in flüssigem Zustande in geschlossenem Glasgefäß und der Wasserstoff in Form von Palladiumwasserstoff. In einer Quarzkugel wurde die Vereinigung der beiden Gase bewirkt und die in Reaktion getretenen Gewichtsmengen der beiden Gase durch quantitative Bestimmung ihrer unverbundenen Reste ermittelt.

Für $\text{H} = 1,00777$ berechnet MOLES aus diesen Synthesen das Atomgewicht des Chlors zu:

$$\text{Cl} = 35,468.$$

Diese Zahl weicht um 1:35000 gegen den internationalen Wert ab und ist sicher zu hoch.

EDGAR (11) wiederholte dann diese Versuche nach einer modifizierten Methode, indem das gebildete HCl-Gas kondensierter und wog. Aber auch diese Bestimmungen gaben ein zu hohes Resultat, nämlich:

$$\text{Cl} = 35,466.$$

Beide können, da sie sicher zu hoch sind, bei der Entscheidung der Frage nach dem wahren Atomgewicht des Chlors nicht in Betracht kommen.

Nach einer anderen Methode führten NOYES und WEBER (12) eine HCl-Synthese aus, indem sie Wasserstoff auf Palladium wogen, ihn über erhitztes und gewogenes K_2PtCl_6 leiteten und so die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoff bewirkten. Die verbrauchte Menge Chlor wurde durch Rückwägung des verwendeten K_2PtCl_6 ermittelt.

Unter Berücksichtigung aller Korrekturen berechnet MOLES aus diesen Synthesen für das Atomgewicht des Chlors ($\text{H} = 1,00777$) den Wert:

$$\text{Cl} = 35,458.$$

Zur Ausführung einer quantitativen Synthese des Ammonchlorids wogen BAUME und PERROT (13) flüssigen Chlorwasserstoff in einem geschlossenen Glasgefäß, brachten ihn mit überschüssigem Ammoniak zur Reaktion und wogen das gebildete Ammonchlorid. Unter 15 Versuchen waren nur vier gut gelungen, die übereinstimmende Resultate gaben, aus welchen sich als Mittel für das Atomgewicht des Chlors der Wert

$$\text{Cl} = 35,461$$

berechnen läßt. Diese Zahl ist entschieden zu hoch und wahrscheinlich durch Absorption von HCl bedingt.

Die Synthese des Nitrosylchlorids wurde von WOURTZEL (14) ausgeführt. Er wog reines flüssiges Chlor und sättigte es mit reinem Stickoxyd. Das gebildete NOCl wurde im Vakuum wiederholt geschmolzen und gefroren, um es von überschüssigem NO zu befreien.

Aus den Ergebnissen der fünf ausgeführten Synthesen berechnet MOLES das Atomgewicht des Chlors für $N = 14,008$ zu

$$\text{Cl} = 35,459 .$$

Zusammenfassung.

Aus den hier besprochenen Untersuchungen, die nach physikochemischen und modern-chemischen Methoden ausgeführt sind, ergeben sich demnach für das Atomgewicht des Chlors die folgenden Werte:

GRAY und BURT (I.)	aus der Dichte des HCl (Volumeter)	. . .	Cl = 35,457
GRAY und BURT (II.)	„ „ „ „ „ „	. . .	Cl = 35,458
SCHEUER (I.)	„ „ „ „ „ (Ballon)	. . .	Cl = 35,459
SCHEUER (II.)	„ „ „ „ „ (Volumeter)	. . .	Cl = 35,457
NOYES und WEBER,	HCl-Synthese	. . .	Cl = 35,459
BAUME und PERROT,	NH ₄ Cl-Synthese	. . .	Cl = 35,461
WOURTZEL,	NOCl-Synthese	. . .	Cl = 35,459

Mittel: Cl = 35,458

Unter den zahlreichen, nach den klassischen chemisch-gravimetrischen Methoden ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Chlors, die alle auf der direkten oder indirekten Ermittlung des Verhältnisses von Silber zu Chlorsilber beruhen, kommen für die hier interessierende Frage nur die modernen von RICHARDS und seiner Schule ausgeführten Untersuchungen in Betracht.

An direkten Bestimmungen des Verhältnisses Ag/AgCl liegt nur die Chlorsilbersynthese von RICHARDS und WELLS (15) vor, eine unvollkommene Synthese, bei welcher nur das Silber und das

daraus gebildete Chlorsilber gewogen wurden. Die Ausführung erfolgte nach zwei Methoden. Im ersten Falle wurde eine gewogene Menge von Silber in Salpetersäure gelöst, die verdünnte Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt, das gebildete Chlorsilber filtriert und gewogen. Nach der zweiten Methode wurde das gewogene Silber in einer gewogenen Quarzschale in Salpetersäure gelöst, in konz. Lösung durch Überleiten von Chlorwasserstoff in Chlorsilber verwandelt, die überstehende Lösung ohne Filtration abgedampft, das verbleibende Chlorsilber geschmolzen und gewogen.

Beide Methoden ergaben als Mittelwert für 100 Teile Silber 132,867 Teile Chlorsilber und damit für das Verhältnis Chlor:Silber den Wert 0,32867. Aus demselben folgt für $\text{Ag} = 107,88$ das Atomgewicht des Chlors:

$$\text{Cl} = 35,457.$$

Dieser Wert wird bestätigt durch zahlreiche indirekte Chlorsilbersynthesen, die sich bei Atomgewichtsbestimmungen durch Analyse der Chloride ergeben. Hierbei wird sowohl das zur Fällung des Chlors dienende Silber als auch das demselben entsprechende Chlorsilber gewogen. Diese Bestimmungen führen also gleichfalls zu dem Verhältnis $\text{Ag}:\text{AgCl}$. Nach CLARKE's (16) Zusammenstellung ergeben alle diese indirekten Bestimmungen als Mittel für das Verhältnis $\text{Ag}:\text{Cl}$ den Wert 0,32865.

Der auf chemisch-gravimetrischem Wege bestimmte Wert stimmt also mit dem chemisch-physikalischen nahezu vollkommen überein, jedenfalls beträgt die Unsicherheit nicht mehr als 1:35000, gegenüber der des Silberatomgewichtes, die 1:10000 erreicht, also mehr als dreimal größer ist. Wenn demnach das Atomgewicht des Chlors gut gesichert scheint, so darf doch eine Kontrolle desselben durch eine vollkommene Chlorsilbersynthese nicht als überflüssig betrachtet werden, zumal an direkten Bestimmungen nur die eine von RICHARDS und WELLS ausgeführte vorliegt, die man nicht als eine „vollkommene“ Synthese bezeichnen darf.

Bei der im folgenden beschriebenen Synthese des Chlorsilbers wurden beide Komponenten gewogen, quantitativ miteinander umgesetzt und das gebildete Chlorsilber gleichfalls gewogen. Die Synthese ließ sich so vollkommen quantitativ durchführen, daß die Menge des resultierenden Chlorsilbers innerhalb engster Fehlergrenzen gleich der Summe der Gewichte der beiden Komponenten gefunden wurde, ein Beweis für die Reinheit des angewandten Silbers

und Chlors. Das Atomgewicht des Chlors wurde für $\text{Ag} = 107,88$ identisch mit dem RICHARDS'schen Werte $\text{Cl} = 35,457$ gefunden.

Ausführung der vollkommenen Synthese des Chlorsilbers.

Zur Durchführung der geplanten Synthese war es zunächst notwendig Bedingungen zu finden, welche es gestatten, elementares Chlor zur genauen Wägung zu bringen. Es ist klar, daß das Chlor nur in flüssiger Form mit genügender Genauigkeit gewogen werden kann, und zwar eingeschmolzen in Glasgefäße, die einerseits genügend starkwandig sein müssen, um den Dampfdruck des verflüssigten Gases auszuhalten, andererseits aber sich leicht in einer verschlossenen Glasflasche unter Wasser zerbrechen lassen. Da der Dampfdruck des flüssigen Chlors bei Zimmertemperatur 7,6 Atmosphären beträgt, erschien es fraglich, ob es möglich sein würde, beiden Forderungen in ausreichendem Maße zu genügen.

Nachdem Vorversuche mit flüssigem Ammoniak zu einem günstigen Ergebnis geführt hatten, füllten wir Glaskugeln von 4–9 cm³ Inhalt mit flüssigem Chlor, schmolzen ab und brachten jetzt die gefüllten Kugeln unter einer Schutzhülle aus Drahtnetz unter Wasser, dessen Temperatur wir allmählich bis 70° steigerten. Obwohl die Kugeln recht dünnwandig waren, hielten sie sämtlich den bei 70° herrschenden Druck von 19 Atm. aus. Es zeigte sich, daß die Kugeln ebenso dünnwandig sein können, wie jene, die bei so vielen Atomgewichtsbestimmungen zur Wägung fester und flüssiger Halogenide mit minimalem Dampfdruck verwendet werden. Somit erschien die Hauptschwierigkeit, von der die Möglichkeit des Gelingens der beabsichtigten Synthese in erster Linie abhing, behoben.

Die Kugeln ließen sich in verschlossenen dickwandigen Kolben unter einer wäßrigen reduzierenden Lösung durch einfaches ruckweises Schütteln des Kolbens leicht zerbrechen, ohne daß die sofort einsetzende Reaktion zwischen Chlor und der Reduktionslösung so heftig geworden wäre, daß sie den Kolben gefährdete.

Eine zweite Frage von prinzipieller Bedeutung betraf die Methode, die zur Reduktion des elementaren Chlors Verwendung finden sollte. Hier hatte schon die erwähnte Bromsilbersynthese wichtige Vorarbeit geleistet, da damals diverse Reduktionsmittel genauestens untersucht worden waren, mit dem Ergebnis, daß arsenige Säure für diesen Zweck am besten geeignet sei, da sich mit ihrer Hilfe die Reduktion in ammoniakalischer Lösung rasch und glatt durch-

führen ließ, ohne daß irgendwelche, die Analyse störenden Nebenprodukte entstehen.

Es war deshalb selbstverständlich, daß zunächst dieses Reduktionsmittel in seiner Wirkung auf elementares Chlor untersucht wurde, und zwar, wie gleich vorweggenommen sei, mit vollem Erfolg. Wie im Falle des Broms, gelang es auch hier das Chlor durch Ammoniumarsenit leicht in den Ionenzustand überzuführen. Nachdem seinerzeit durch quantitative Versuche festgestellt worden war, daß weder die gebildete Arsensäure noch die überschüssige arsenige Säure die quantitative Abscheidung des Bromsilbers behindert, war anzunehmen, daß die beiden Säuren keinen schädlichen Einfluß auf die Fällung des Chlorsilbers ausüben würden.

Nachdem so auch der Weg zur quantitativen Reduktion des elementaren Chlors gefunden war, waren auch alle Vorstudien beendet und die Durchführung der Synthese konnte in Angriff genommen werden.

Reinigung der Reagentien.

Wasser: Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde zweimal aus Rundkolben mit eingeschnürtem Hals destilliert, und zwar zunächst mit alkalischer Permanganatlösung mittels Hartglaskühlers und dann ein zweites Mal mit etwas Bisulfat mittels eines Kühlers aus reinem Blockzinn. Die Kühler waren ohne Stopfen direkt in die Verengung des Halses eingesetzt. Das Destillat wurde in gedämpften Jenakolben gesammelt und in ebensolchen Erlenmeyerkolben mit eingeriebenen Stopfen aufbewahrt.

Salpetersäure: Die reinste Handelssäure von KAHLBAUM wurde aus Schnürkolben mittels Quarzkühlers destilliert, der Vorlauf verworfen und nur der mittlere Anteil des Destillates verwendet, der im Nephelometer absolut halogenfrei erschien. Aufbewahrt wurde die Säure in Flaschen aus Jenenser Hartglas.

Salzsäure: Reine Salzsäure des Laboratoriums wurde bis zu einem Gehalt von 20% HCl verdünnt, mit kleinen Mengen Permanganat zur Entfernung etwa vorhandenen Broms und Jods wiederholt aufgeköcht und dann mittels Quarzkühlers aus Schnürkolben destilliert. Zur Herstellung konzentrierter Säure wurde aus dem Destillat mit konzentrierter Schwefelsäure Chlorwasserstoff entwickelt und in die 20%ige Säure unter Eiskühlung bis zur Sättigung eingeleitet.

Schwefelsäure: Reinste Handelssäure wurde aus einer mit Asbest überzogenen Retorte mit etwas Bichromat destilliert und das Destillat im Nephelometer auf Halogenfreiheit geprüft.

Ammoniak: Konzentriertes Ammoniak wurde aus Schnürkolben unter Vermeidung jeder Kork- und Gummiverbindung mittels Platinkühlers destilliert, dessen Platinvorstoß unter eisgekühltes Wasser in einem Platintopf tauchte.

Permanganat: Käufliches Permanganat wurde in verdünnt schwefelsaurer Lösung gekocht, durch ein Jenenser Glasfrittenfilter filtriert, aus der eingeeengten Lösung durch Eiskühlung das Salz abgeschieden und nochmals aus reinstem Wasser umkristallisiert.

Phosphorpentoxyd: Das P_2O_5 des Handels wurde in einem weiten, elektrisch geheizten Porzellanrohr im Sauerstoffstrom sublimiert und das im Glasvorstoß angesammelte Sublimat in weite Reagensgläser eingeschmolzen.

Arsenik: Natriumarsenit des Handels wurde mehrere Male aus heißem Wasser umkristallisiert bis eine Probe bei nephelometrischer Prüfung vollkommen halogenfrei erschien. Die Kristallisationen wurden in Platintöpfen vorgenommen und das Salz von der Mutterlauge durch Zentrifugieren in Platintrichtern getrennt.

Aus dem gereinigten Salz wurde der Arsenik durch Einleiten von gut gewaschenem Schwefeldioxyd in die konzentrierte, in einem Platintopf befindliche Lösung ausgefällt. Der kristallin abgeschiedene Arsenik wurde in Platintrichtern abzentrifugiert, getrocknet und zur Entfernung etwa eingeschlossenen Natriumsulfats im Quarzrohr sublimiert.

Der sublimierte Arsenit wurde in destilliertem Ammoniak, das zur Normalität verdünnt war, gelöst und die erhaltene Lösung durch einen Platingoochtiiegel in einen Quarzkolben filtriert, in dem sie auch aufbewahrt wurde. In 1 Liter n-Ammoniaklösung lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht 40 g As_2O_3 . Der Gehalt der Lösung an arseniger Säure war bekannt, so daß leicht jede gewollte Menge derselben mittels eines Meßgefäßes entnommen werden konnte.

Silber: Die Darstellung reinen Silbers ist schon wiederholt in allen Details beschrieben worden, so daß es genügen möge, den Reinigungsgang in seinen Hauptpunkten kurz zu skizzieren. Reinstes Silber der Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt wurde in Salpetersäure gelöst, das Nitrat dreimal hintereinander aus konz. wäßriger Lösung im Platintopf unter Eiskühlung mit konz. Salpetersäure ausgefällt und jedesmal in Platintrichtern mittels der Zentrifuge

von der Mutterlauge getrennt. Das Nitrat wurde mit reinstem aus destilliertem Ammoniak und destillierter Ameisensäure bereiteten Ammoniumformiat reduziert, das Metall ammoniakfrei gewaschen, getrocknet und auf einer Unterlage aus reinem Kalk mit dem Gebläse zu großen Reguli geschmolzen. Die Mutterlaugen der Nitratkristallisationen wurden mit Salzsäure gefällt, das Chlorid zweimal in Ammoniak gelöst und daraus wieder mit Salpetersäure gefällt, dann mit alkalischer Formaldehydlösung reduziert und das Metall unter Benutzung der Schüttelmaschine intensiv mit Ammoniak extrahiert, um alles unreduziert gebliebene Chlorsilber zu entfernen. Schließlich wurde dieses Silber gleichfalls zu großen Reguli geschmolzen. In beiden Fällen wurde das so gereinigte Silber einer weiteren elektrolytischen Reinigung unterworfen, wobei die großen Reguli als Anode in einer reinen Silbernitratlösung dienten und das Metall bei einer Badspannung von 1,39 Volt kathodisch auf einem reinen Silberdraht in kristalliner Form abgeschieden wurde. Das so erhaltene Silber wurde auf Schiffchen aus reinstem Kalk im Wasserstoffstrom zu Reguli verschiedenster Größe geschmolzen, diese geätzt, gewaschen und bei 300° getrocknet. Sie wurden in bedeckten Petrischalen im Exsiccator über Ätzkali bei der Wage aufbewahrt.

Darstellung des reinen Chlors.

Für die Vorversuche wurde reinstes Chlor der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen verwendet, das für uns seinerzeit eigens durch fraktionierte Destillation gereinigt worden war. Dieses Chlor wurde einer Stahlflasche entnommen, in vier mit Glaskugeln und konz. Schwefelsäure beschickten Türmen sowie in einem mit P_2O_5 gefüllten U-Rohr getrocknet und dann über gebranntem Kalk in einem Glasgefäß kondensiert, das mittels eines Zerschlagventils an eine Vakuumapparatur angeschmolzen war, die aus einem weiteren Kondensationsgefäß und einem Rechen mit mehreren angeschmolzenen Kugeln, die zur Aufnahme der Chlorproben dienen sollten, bestand. Das Calciumoxyd sollte etwa vorhandene Spuren von HCl beseitigen.

Nach der Füllung mit Chlor wurde das Kondensationsgefäß durch Abschmelzen von der Trockenapparatur getrennt, das Ventil geöffnet und das Chlor, das längere Zeit mit dem CaO in Berührung gestanden hatte, im zweiten Kondensationsgefäß über P_2O_5 kondensiert und von da aus auf die Kugeln verteilt.

Für die endgültige Analysenserie wurde das Chlor durch Oxydation von konz. Salzsäure mit festem Permanganat hergestellt.

Auf festes, durch Kristallisation gereinigtes Permanganat wurde konz. Salzsäure auftropfen gelassen und das entwickelte Chlor zunächst mit einer Permanganatlösung, dann mit Wasser gewaschen, mit konz. Schwefelsäure vorgetrocknet, weiter durch ein mit ausgeglühtem Calciumoxyd und ein zweites mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr geleitet und schließlich über P_2O_5 in einem Sammelgefäß kondensiert. Diese ganze Apparatur war aus Glas hergestellt, alle Teile ohne Kautschukverbindungen aneinandergesetzt, und zwar entweder mittels Schliffen, die durch sirupöse Metaphosphorsäure gedichtet waren oder durch direktes Zusammenschmelzen (s. Fig. 1).

Nachdem eine genügende Menge Chlor angesammelt war, wurde das Zuleitungs- und das Ableitungsrohr des Sammelgefäßes abgeschmolzen und dieses selbst vermittelt eines Durchschlagventils an eine Vakuumapparatur angesetzt, die aus einem zweiten Kondensationsrohr, einem mit Glaskugeln gefüllten Destillationsaufsatz und einem Rechen mit zwölf zur Aufnahme der Chlorproben bestimmten Kugeln bestand. Diese Apparatur wurde zunächst im Vakuum gut ausgetrocknet, evakuiert und dann gegen die Pumpe zu abgeschmolzen. Nach Öffnung des Durchschlagventils wurde das Chlor in das zweite Kondensationsgefäß destilliert und von da aus auf die einzelnen Kugeln wiederum durch Destillation verteilt.

Das so dargestellte Chlor mußte rein sein, da es aus reinen Ausgangsmaterialien hergestellt war und bei der verwendeten Reaktion keine störenden Nebenprodukte entstehen. Etwa mitgeschleppter Chlorwasserstoff wurde vollständig durch das geglühte Calciumoxyd absorbiert. Blindversuche hatten ergeben, daß ein Luftstrom von beigemischtem HCl vollständig befreit werden kann, wenn er durch ein mit CaO gefülltes Rohr geleitet wird. Andere Verunreinigungen waren nicht zu befürchten, nachdem durch die wiederholte Behandlung mit P_2O_5 eine ausreichende Trocknung des Gases gewährleistet war.

In der Fig. 1 ist die zur Darstellung und Destillation des Chlors verwendete Apparatur wiedergegeben. (A) ist der Entwicklungskolben, in welchem das Chlor durch Auftropfen von konz. Salzsäure auf festes Permanganat entwickelt wird. Dies passiert zunächst eine leere Waschflasche (B), in der die Hauptmenge des Wasserdampfes kondensiert wird, dann zwei Glastürme (C) und (D), die mit Glaskugeln und konz. Permanganatlösung beschickt sind, ferner einen ebensolchen Turm (E) mit Wasser und zwei weitere (F) und (G) mit konz. Schwefelsäure. Zur Verteilung der Waschflüssigkeiten

dienen in allen Fällen massive Glaskugeln, mit denen die Türme gefüllt sind. Nach dieser Vortrocknung wird das Gas durch ein mit geglühtem CaO beschicktes Rohr (H) geleitet, das zur Absorption von beigemischtem HCl dient, und gelangt über P_2O_5 (Rohr J) in das teilweise mit Glaskugeln und darüber geschichtetem P_2O_5 gefüllte Sammelgefäß (K), an das einerseits das Durchschlagventil (V) und andererseits ein mit dem Hahn (G) und der Kugel (X) versehenes Ableitungsrohr angesetzt ist, aus welchem das nicht kondensierte

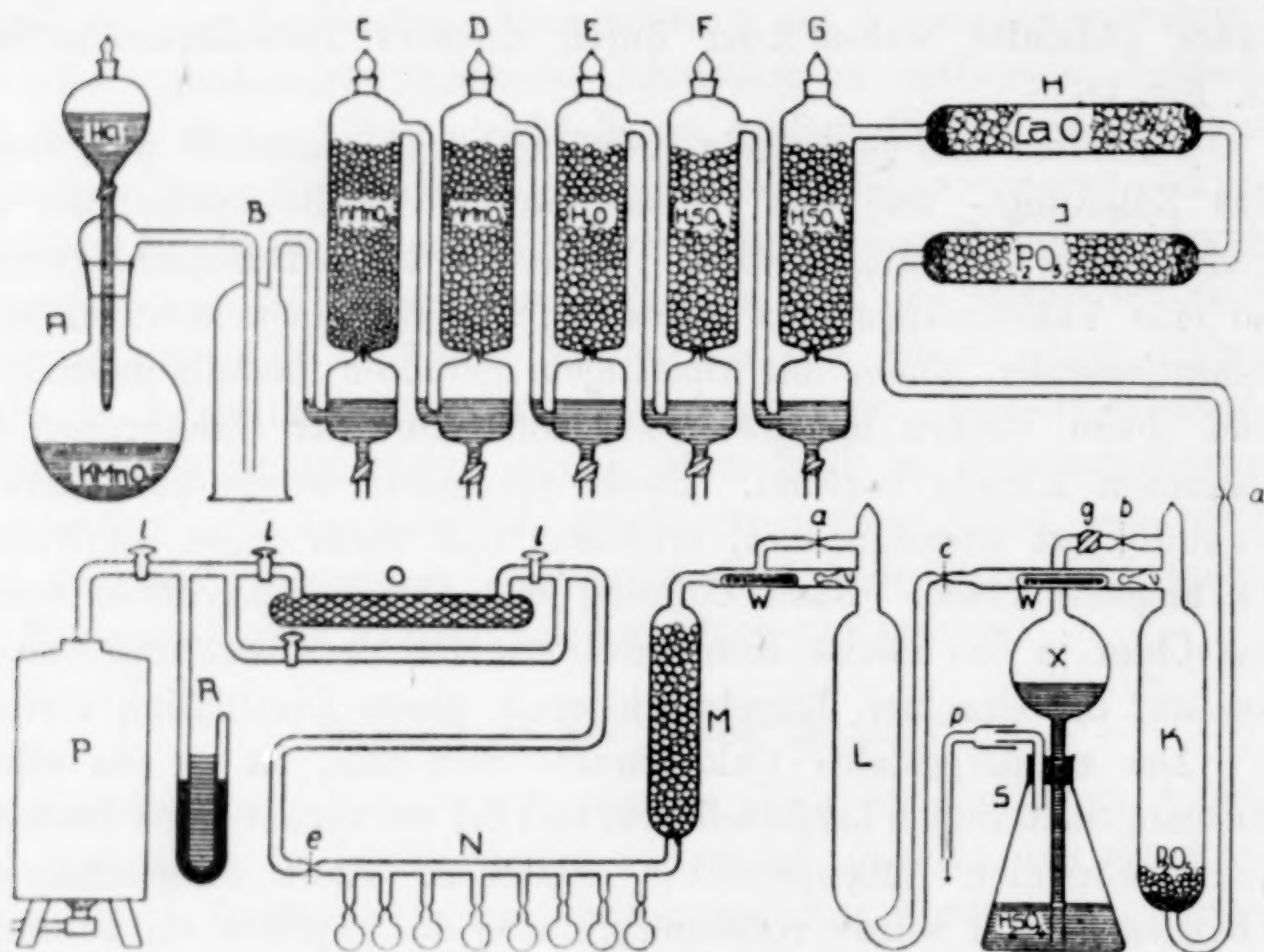


Fig. 1.

Chlor durch konz. Schwefelsäure hindurch in den Abzug entweichen kann. Diese Vorrichtung sollte nicht nur als Sicherheitsventil dienen, sondern es auch ermöglichen, nach erfolgter Füllung aus dem Kondensationsgefäß die Luft durch Aufkochen des Chlors zu vertreiben. Wenn eine genügende Menge Chlor angesammelt war, wurde die Kapillare a abgeschmolzen, das Kältebad von (K) abgezogen und etwas Chlor verdampft um den Gasraum über dem Kondensat vollständig mit Chlor zu füllen und die Luft auszutreiben, sodann durch Abschmelzen der Kapillare (b) das Gefäß nach außen hin abgeschlossen. Jetzt wurde an (K) vermittelt des Durchschlagventils (v) die Vakuumapparatur, bestehend aus dem Kondensationsrohr (L) mit einem zweiten Durchschlagventil, der dem mit massiven Glaskugeln gefüllten Rohr (M) und dem

Kugelrechen (N), angeschlossen. Vermittelt der Kapillare (e) war die Verbindung mit der Quecksilberluftpumpe hergestellt. Zwischen Kugelrechen und Pumpe war noch das mit destilliertem Kalium gefüllte Rohr (O) eingeschaltet, in welchem die Quecksilberdämpfe zurückgehalten werden sollten.

Nachdem durch zweistündiges Pumpen und Erwärmen mit dem Bunsenbrenner die Apparatur vollständig ausgetrocknet und bis auf $\frac{1}{1000}$ mm evakuiert war, wurde die Kapillare (e) abgeschmolzen und damit die Verbindung mit der Pumpe gelöst. Nun wurde das Ventil (v) geöffnet, das Chlor langsam in die einzelnen Kugeln destilliert und jede derselben nach erfolgter Füllung abgeschmolzen. Als Kältemischung zur Kondensation des Chlors diente ein Aceton-Kohlensäuregemisch oder Alkohol, der durch Eintauchen eines mit flüssiger Luft gefüllten Reagensrohrs gekühlt wurde. Die Durchschlagventile endigten nicht in einer Kapillare, sondern in einer dünnwandigen Kugel, die mit dem durch einen Elektromagneten von außen bewegten Hammer, bestehend aus einem in ein Glasrohr eingeschmolzenen Weicheisenstäbchen, leicht zerschlagen werden konnte. Das mit Glaskugeln gefüllte Rohr (M) verhindert, daß Splitter des zertrümmerten Ventils bei dem plötzlichen Druckausgleich in die Kugeln mit fortgerissen wurden.

Es wurden auch einige Kugeln leer abgeschmolzen, die dazu dienen sollten, die Löslichkeit des verwendeten Glases in der ammoniakalischen Lösung quantitativ zu bestimmen.

Die größten unter den für die endgültigen Analysen verwendeten Kugeln hatten ein Volumen von 9 cm^3 , eine Wandstärke von 0,6 mm und enthielten 2,1–2,4 g flüssiges Chlor. Nach dem Abschmelzen wurden sämtliche Kugeln einzeln in einem Drahtgehäuse durch Eintauchen in heißes Wasser auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen hohen Druck geprüft. Es zeigte sich, daß sämtliche Kugeln einen Druck von 25 Atm. und darüber leicht aushalten konnten.

Vor der Wägung wurden die Kugeln mit Bichromatschwefelsäure behandelt, mit reinstem Wasser gewaschen, abgetrocknet und in einem leeren Exsiccator aufbewahrt.

Wage und Gewichte.

Zur Ausführung der Wägungen diente eine analytische Schnellwage von KAISER und SIEVERS in Hamburg, deren Empfindlichkeit mindestens $\frac{1}{100}$ mg erreichte. Das Reiterlineal war von der Mitte aus nach beiden Seiten in je 50 Teile geteilt und mit Kerben ver-

sehen. Da ein 5 mg-Reiter benutzt wurde, entsprach eine Verschiebung desselben um eine Kerbe einer Gewichtsänderung von 0,1 mg und bewirkte bei mikroskopischer Beobachtung einer am Zeiger angebrachten, also schwingenden Skala, einen Ausschlag von 10 Teilstrichen, so daß die Hundertmilligramme direkt abzulesen waren. Die Wage erwies sich als sehr konstant, so daß bei Wiederholung ein und derselben Wägung auch in größeren Zeitintervallen Differenzen von höchstens $1\text{--}2/100$ mg beobachtet wurden.

Die verwendeten Präzisionsgewichte aus vergoldetem gezogenem Messing wurden nach T. W. RICHARDS geeicht.

Die Wägungen der Platintiegel wurden mit Gegengewichten ausgeführt.

Sämtliche Wägungen wurden für den luftleeren Raum korrigiert, wobei die folgenden Vakuumkorrekturen zur Anwendung kamen (mittlere Luftdichte = 0,00113):

	spez. Gew.	Vak. korr. f. 1 g
Gewichte	8,4	—
Silber	10,491	— 0,027 mg
Chlorsilber	5,60	+ 0,068 „
Glas	2,65	+ 0,029 „

Wägung des Chlors.

Zur Wägung wurde die gewaschene und getrocknete Chlorkugel in einem Körbchen aus Platindraht an der Wage aufgehängt und mit Messinggewichten austariert. Nach halbstündigem Verweilen der Kugel auf der Wage wurde die Tara endgültig festgestellt, die Kugel entfernt und durch geeichte Gewichte ersetzt. Inzwischen wurden Barometerstand, Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt der Luft an den entsprechenden Meßinstrumenten abgelesen. Zur Bestimmung des Auftriebs wurde die Kugel nach Beendigung der Wägung in Luft auch unter Wasser gewogen.

Das wahre Gewicht der Kugel P bezogen auf den luftleeren Raum ergibt sich dann aus der Formel

$$P = P_1 + \frac{l}{w} \left[P_1 \left(1 - \frac{w}{m} \right) - P_2 \right],$$

wobei bedeuten:

P_1 = Gewicht der Kugel in Luft,

P_2 = Gewicht der Kugel in Wasser,

l = Dichte der Luft während der Wägung

w = Dichte des Wassers während der Wägung,

m = Dichte der Messinggewichte.

Die Dichte der Luft wurde nach der Formel berechnet:

$$l = l_{t, 760} \cdot \frac{B - 0,375 \cdot e}{760},$$

in welcher B den reduzierten Barometerstand bedeutet, $l_{t, 760}$ die Luftdichte bei der beobachteten Temperatur und bei 760 mm (LANDOLDT-BÖRNSTEIN) und e die Tension des Wasserdampfes in der Luft, die sich aus der am Hygrometer abgelesenen prozentischen Feuchtigkeit p und dem Dampfdruck des Wassers h bei der Wägtemperatur berechnet zu:

$$e = \frac{p}{100} \cdot h.$$

Reduktion des Chlors.

Die gewogene Chlorkugel sollte in einem starkwandigen, einen Liter fassenden, mit präzis eingeschliffenem Stopfen versehenen Erlenmeyerkolben unter einer ammoniakalischen Lösung von arseniger Säure zerschlagen werden. Da ein möglichst geringer Überschuß von arseniger Säure verwendet werden sollte, war es notwendig das Gewicht des vorhandenen Chlors jetzt schon schätzungsweise zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden gleichgroße leere Kugeln abgewogen und dieses Glasgewicht von dem Gewicht der Chlorkugel subtrahiert.

Die vollkommen klare Arsenitlösung wurde in geringem Überschuß über die für die vollständige Reaktion benötigten Menge in den starkwandigen Kolben gebracht, die Kugel vorsichtig eingeführt und der Kolben mit dem gut benetzten Stopfen verschlossen. Um die Reaktion zwischen dem flüssigen Chlor und der Arsenitlösung möglichst zu mildern, wurde der Kolben zunächst für einige Zeit in Eis gestellt und erst wenn die Lösung stark abgekühlt war, die Kugel durch ruckweises Schütteln des Kolbens zerbrochen. Die Reaktion verlief rasch, doch ohne besondere Heftigkeit. Die den Kolben erfüllenden Salmiakdämpfe waren bald vollkommen verschwunden, doch wurde der Kolben längere Zeit nach vollständiger Klärung in Eis gelassen um sicher vollständige Absorption zu erzielen.

Nach Öffnung des Kolbens wurde der Inhalt zunächst auf das doppelte Volumen verdünnt und die über den Kugelscherben stehende Lösung durch einen Platin-Goochtiiegel in einen 3-Liter-Erlenmeyerkolben, der mit eingeschliffenem Stopfen versehen war, abfiltriert, die Glasscherben sorgfältig gewaschen und schließlich im Tiegel

gesammelt. Für die Ausführung der Filtration stand der zur Aufnahme der Lösung bestimmte Fällungskolben unter einer tubulierten Glasglocke, die evakuiert werden konnte. Das Rohr des Vorstoßes, der zur Aufnahme des Goochtiegels diente, war stumpf abgebogen und lag an der Kolbenwand an, so daß kein Verspritzen der filtrierten Lösung stattfinden konnte. Der Tiegel mit den gut gewaschenen Glasscherben wurde über Nacht bei 300° im Porzellantrockenofen getrocknet und dann nachdem er mehrere Stunden im Exsiccator neben der Wage gestanden, gewogen.

Das Gewicht der Glasscherben muß für den durch die Löslichkeit des Glases in der ammoniakalischen Lösung bewirkten Verlust korrigiert werden. Zur Bestimmung dieser Korrektur wurden Blindversuche mit den von der Apparatur vor dem Einleiten des Chlors abgeschmolzenen leeren Kugeln ausgeführt, wobei die gleichen Versuchsbedingungen, wie bei der Durchführung der eigentlichen Analysen, streng eingehalten wurden, d. h. die Kugeln wurden in Luft und unter Wasser gewogen, unter Ammoniumarsenitlösung zerbrochen und nachdem die Scherben entsprechende Zeit mit der Lösung in Berührung geblieben waren, abfiltriert.

Zwei derartige Versuche gaben die folgenden Resultate:

Gew. d. Kugel i. Vak.	Gew. d. Scherben i. Vak.	Gew.-Verlust
3,60727	3,60725	0,00002
2,85656	2,85654	0,00002
		Mittel: 0,00002

Das gefundene Gewicht der Glasscherben P_3 ist demnach um 0,02 mg zu erhöhen und das wahre Gewicht P_{Cl} des Chlors im Vakuum berechnet sich demnach nach der Formel:

$$P_a = P_1 - (P_3 + 0,00002) + \frac{l}{w} \left(P_1 \frac{8,4 - w}{8,4} - P_2 \right).$$

Nach der Feststellung des Gewichtes der angewandten Chlorprobe wurde die äquivalente Silbermenge unter Benutzung des internationalen Atomgewichts des Chlors als Basis berechnet und genauest ausgewogen. Silberreguli in verschiedener Größe, die im Gewicht von wenigen Zehntelmilligrammen bis etwa 5 g variierten, ermöglichten es bei richtiger Auswahl der einzelnen Reguli die berechnete Menge Silber innerhalb von 1—2 Zehntelmilligrammen auf die Wage zu bringen. Die Wägung des Silbers erfolgte in der Weise, daß das berechnete Gewicht unter Berücksichtigung der Vakuumkorrektur in Form der geeichten Gewichte aufgelegt wurde, diese dann austariert und

schließlich durch die Silberreguli ersetzt wurden. Das gewogene Silber wurde in einem mit eingeschliffenem 5-Kugelrohr versehenen Erlenmeyerkolben von 1 Liter Inhalt in etwa 34%iger Salpetersäure gelöst, die Lösung auf 750 cm³ verdünnt und zu der auf etwa 1 Liter verdünnten und mit Salpetersäure angesäuerten Analysenlösung quantitativ zugefügt. Mit den Waschwässern des Silberkolbens erreichte die Lösung ein Gesamtvolumen von etwa 2500 cm³. Durch intensives Schütteln des verschlossenen Fällungskolbens, das im Laufe der nächsten 24 Stunden öfter wiederholt wurde, gelang es den Niederschlag einerseits zum Zusammenballen zu bringen und ihn andererseits fein zu verteilen. Um die Löslichkeit des Chlorsilbers herabzusetzen, wurden die Fällungskolben jetzt in Eis gepackt und blieben darin bis zur Beendigung der Titration. Wenn der Niederschlag vollkommen abgesetzt war, wurden die Proben für die nephelometrische Prüfung entnommen. Je nach dem Ausfall derselben wurde das fehlende Ion aus Standardlösungen, die 0,1 g Ag bzw. die äquivalente Menge KCl in 1000 cm³ enthielten, zugesetzt und die nephelometrische Prüfung so lange wiederholt, bis der Endpunkt von beiden Seiten erreicht war. Diese Titration ergab das Verhältnis Cl:Ag. Da das Silber genau in der berechneten Menge ausgewogen war und das benutzte Atomgewicht des Chlors sich als richtig erwies, war gewöhnlich der Endpunkt schon beim ersten Versuch erreicht, so daß nur ganz wenige Probenahmen, 2–3 in der Regel, notwendig waren.

Unter den Fällungsbedingungen enthält die klare eisgekühlte Analysenlösung bei 0° nur etwa 0,05 mg AgCl pro Liter. Da für jede Nephelometerprobe etwa 50 cm³, also im ganzen höchstens 150 cm³, der Lösung entnommen wurden, konnte der durch die Probenahme bedingte Verlust an AgCl kaum mehr als 0,01 mg betragen, war also bei der folgenden Wägung des Chlorsilbers zu vernachlässigen.

Nach beendeter Titration wurde der Analysenlösung ein Überschuß von Silber und zwar 0,1 g Ag pro Liter, zugefügt, gut durchgeschüttelt und bis zur vollständigen Klärung stehen gelassen. Der angewandte Überschuß an Silberion genügt, um das gelöste Chlorsilber praktisch vollständig zur Abscheidung zu bringen. Nach mehrtägigem ruhigem Stehen wurde die klare Lösung durch einen gewogenen Platingoochtiiegel filtriert, der Niederschlag zehnmal mit eisgekühltem, salpetersäurehaltigem Wasser durch Dekantation gewaschen, dann im Tiegel gesammelt, 12 Stunden bei 300° im Por-

zellantrocknen getrocknet und gewogen. Darauf wurde der größte Teil des Chlorsilbers, das zumeist zu einem festen Kuchen zusammengebacken war, in einen mit Gegengewicht ausgewogenen Porzellantiegel gebracht, gewogen und geschmolzen. Um eine spurenweise durch Lichtwirkung bedingte Zersetzung des Chlorsilbers rückgängig zu machen, wurde ein paar Minuten lang in den Schmelztiegel bei aufgelegtem durchlochten Deckel während des Schmelzens Chlor eingeleitet und nachher noch eine Zeitlang in Luft geschmolzen erhalten, um etwa gelöstes Chlor aus der Schmelze auszutreiben. Die erstarrte und abgekühlte Schmelze war immer vollkommen farblos und durchsichtig. Die Schmelzverluste waren stets minimal und betrugen höchstens 0,02—0,03 mg, ein Zeichen dafür, daß das Chlorsilber bei 300° vollkommen entwässert wird.

Das Waschwasser von der Chlorsilberfiltration wurde separat gesammelt und die darin gelöste Menge AgCl durch nephelometrischen Vergleich mit in gleicher Weise hergestellten Standardlösungen von AgCl bestimmt und zu dem Gewichte des abfiltrierten Niederschlages addiert. Auch der Fällungskolben wurde zur Auflösung etwaiger, der Filtration entgangener Spuren von AgCl mit destilliertem konzentriertem Ammoniak ausgespült und diese ammoniakalische Lösung mit dem Waschwasser vereinigt. Zur genauen Bestimmung der sogenannten „Waschwasserkorrektur“ wurde zunächst das Volumen desselben abgemessen, und da es stets etwa 1000 cm³ betrug, mit 10 cm³ einer Silberlösung versetzt, die in diesem Volumen 0,1 g Silber enthielt. Die hierdurch hervorgerufene Trübung, verursacht durch Ausfällung des gelösten AgCl, wurde durch Zusatz der Ammoniaklösung aus dem Fällungskolben wieder zum Verschwinden gebracht. Es wurde nun eine Standardlösung von AgCl von bekanntem Gehalt hergestellt und dieser die gleiche Menge überschüssiges Silber und Ammoniak zugefügt, wie sie im Waschwasser vorhanden waren. Gleiche Mengen der beiden Lösungen wurden in zwei Nephelometerröhrchen gebracht, mit je 1 cm³ konz. Salpetersäure angesäuert, gut durchgerührt und nach einstündigem Stehen im Nephelometer verglichen. Je nach dem Ausfall der Probe wurden konzentriertere oder verdünntere Vergleichslösungen hergestellt, bis Gleichheit der Trübung in beiden Röhrchen erreicht war. Die genaue Bestimmung der Waschwasserkorrektur ist sehr wichtig, da sie trotz der tiefen Temperatur des angewandten Waschwassers 0,5 bis 1,0 mg AgCl beträgt, also einen wesentlichen Einfluß auf das Resultat der Analyse ausübt.

Resultate.

Es wurde zunächst eine Reihe von Analysen mit dem im Stahlzylinder verflüssigten Chlor der Badischen Anilin- und Sodafabrik ausgeführt. Diese Bestimmungen sollten dazu dienen, alle Details der Synthese zu studieren.

Vorversuche.**Verhältnis Cl:Ag.**

Nr.	Cl im Vak.	Ag im Vak.	Cl:Ag	At.-Gew. v. Cl
1	1,59759	4,86100	0,328655	35,455
2	1,85886	5,65594	0,328656	35,456
3	1,79223	5,45306	0,328665	35,456
4	1,37498	4,18367	0,328654	35,455
5	1,40453	4,27340	0,328668	35,457
	8,02819	24,42707	0,328659	35,456

Verhältnis Cl:AgCl.

Nr.	Cl im Vak.	AgCl i. Vak.	Cl:AgCl	At.-Gew. v. Cl
2a	1,85886	7,51482	0,247359	35,455
3a	1,79223	7,24567	0,247352	35,454
4a	1,37498	5,55893	0,247346	35,453
5a	1,40453	5,67813	0,247358	35,455
	6,43060	25,99755	0,247354	35,454

Die Resultate der gravimetrischen Bestimmungen des Verhältnisses Cl:AgCl sind abnorm niedrig. Als Ursache hierfür wurde die zu niedrige Temperatur des zur Trocknung des Chlorsilbers dienenden Porzellantrockenofens gefunden, die 300° betragen sollte, tatsächlich aber wegen eines Schaltungsfehlers, der zunächst nicht beachtet wurde, erheblich niedriger war. Da langjährige Erfahrung des Laboratoriums lehrte, daß ein bei 300° getrocknetes Chlorsilber keine Feuchtigkeit mehr enthält, d. h. beim Schmelzen keinen Gewichtsverlust erleidet, wurde bei diesen Analysen das Chlorsilber nicht geschmolzen. Nachdem der Fehler erkannt war, wurde der Trockenofen genau auf 300° einreguliert und bei den folgenden Analysen der definitiven Serie das AgCl überdies noch jedesmal im Chlorstrom geschmolzen. Die jetzt beobachteten Schmelzverluste betrugen, wenn überhaupt ein solcher zu beobachten war, niemals mehr als 2—3 Hundertelmilligramm.

Definitive Analysenserie.

Verhältnis Cl:Ag.

Nr.	Cl im Vak.	Ag im Vak.	Cl:Ag	At.-Gew. v. Cl
1	2,85458	8,68543	0,328663	35,456
2	2,25569	6,86312	0,328668	35,457
3	2,38732	7,26367	0,328666	35,457
4	2,46049	7,48635	0,328664	35,457
5	3,35955	10,22139	0,328678	35,458
6	2,96007	9,00620	0,328671	35,457
7	2,21357	6,73502	0,328666	35,457
8	3,04333	9,25949	0,328671	35,457
9	2,17711	6,62409	0,328666	35,457
	23,71171	72,14476	0,328668	35,457

Verhältnis Cl:AgCl.

Nr.	Cl im Vak.	AgCl im Vak.	Cl:AgCl	At.-Gew. v. Cl
1a	2,85458	11,54006	0,247363	35,456
2a	2,25569	9,11885	0,247366	35,457
4a	2,46049	9,94697	0,247361	35,456
5a	3,35955	13,58097	0,247372	35,458
6a	2,96007	11,96628	0,247368	35,457
7a	2,21357	8,94856	0,247366	35,457
8a	3,04333	12,30283	0,247368	35,457
9a	2,17711	8,80126	0,247363	35,456
	21,32439	86,20578	0,247366	35,457

I. Neun Bestimmungen des Verhältnisses Cl:Ag ergaben demnach, daß sich 23,71171 g Cl mit 72,14476 g Ag vereinigen, woraus für das Verhältnis Cl:Ag der Wert 0,328668 folgt. Für $Ag = 107,880$ berechnet sich das Atomgewicht des Chlors zu $Cl = 35,457 \pm 0,0002$.

Das extreme Verhältnis der angewandten Chlormengen beträgt $P_1:P_2 = 1:1,5$, die maximale Abweichung der Einzelresultate $\Delta_1 = 1:18000$, der mittlere Fehler der Einzelwerte $\Delta_2 = 1:70000$ und der mittlere Fehler des Mittelwertes $\Delta_3 = 1:175000$.

II. Acht vollständige Synthesen des Chlorsilbers führten zu dem Resultat, daß 21,32439 g Cl bei der Umsetzung mit Silber 86,20578 g AgCl liefern. Daraus berechnet sich für $Ag = 107,880$ das Atomgewicht des Chlors zu $Cl = 35,457 \pm 0,0005$, also identisch mit dem bei der Titration des Chlors mit Silber erhaltenem Werte.

Auch hier beträgt das extreme Verhältnis der angewandten Chlormengen $P_1:P_2 = 1:1,5$, $\Delta_1 = 1:18000$, $\Delta_2 = 1:50000$ und $\Delta_3 = 1:180000$.

In der folgenden Tabelle stellen wir die berechneten Summen der angewandten Mengen der beiden Komponenten Chlor und Silber

und die tatsächlich experimentell gefundenen Gewichtsmengen Chlorsilber einander gegenüber:

Nr.	Cl im Vak.	Ag im Vak.	Cl + Ag	AgCl im Vak.	Differenz
1	2,85458	8,68543	11,54001	11,54006	+ 0,00005
2	2,25569	6,86312	9,11881	9,11885	+ 0,00004
4	2,46049	7,48635	9,94684	9,94697	+ 0,00013
5	3,35955	10,22139	13,58094	13,58097	+ 0,00003
6	2,96007	9,00620	11,96627	11,96628	+ 0,00001
7	2,21357	6,73502	8,94859	8,94856	- 0,00003
8	3,04333	9,25949	12,30282	12,30283	+ 0,00001
9	2,17711	6,62409	8,80120	8,80126	+ 0,00006
	21,32439	64,88109	86,20548	86,20578	+ 0,00030

Diese Zusammenstellung gibt ein Maß für die erreichte Genauigkeit. Im Mittel beträgt die Abweichung der gefundenen von den berechneten Gewichtsmengen AgCl 0,00004 g und dies nur deshalb, weil bei der Synthese 3 aus unbekannten Gründen eine abnorm hohe Abweichung von 0,13 mg gefunden wurde. Bei Ausschaltung dieser Synthese würde die mittlere Abweichung nur 0,00002 g betragen.

In der nächsten Tabelle haben wir die Gewichte des bei 300° getrockneten Chlorsilbers vor und nach dem Schmelzen einander gegenüber gestellt:

Nr.	AgCl im Vak. vor d. Schmelzen	AgCl im Vak. nach d. Schmelzen	Differenz
1	11,54007	11,54006	- 0,00001
2	9,11887	9,11885	- 0,00002
4	9,94694	9,94697	+ 0,00003
5	13,58098	13,58097	- 0,00001
6	11,96630	11,96628	- 0,00002
7	8,94858	8,94856	- 0,00002
8	12,30289	12,30283	- 0,00006
9	8,80128	8,80126	- 0,00002
	86,20591	86,20578	- 0,00013

Der Schmelzverlust beträgt einmal ausnahmsweise 0,06 mg, sonst immer nur 0,01—0,03 mg. Insgesamt verloren 86,20591 g bei 300° getrocknetes AgCl beim Schmelzen in Chlor und in Luft an Gewichte 0,13 mg. Durch diesen Gewichtsverlust wird der gefundene Wert des Verhältnisses Cl : Ag praktisch nicht berührt, wie die folgende Rechnung zeigt:

AgCl bei 300° getrocknet: Cl : AgCl = 21,32439 : 86,20591 = 0,247366₂
 AgCl geschmolzen . . . : Cl : AgCl = 21,32439 : 86,20578 = 0,247365₈

Über eine unvollständige Synthese des Chlorsilbers.

Bevor wir die Ergebnisse der beschriebenen Untersuchung diskutieren, soll noch über eine Reihe von Versuchen berichtet werden, welche die Bestimmung des Verhältnisses $\text{Ag}:\text{AgCl}$ zum Zwecke hatten, und welche der eine von uns in Gemeinschaft mit L. BIRCKENBACH vor einer Reihe von Jahren ausgeführt hat.

Dr. H. G. GRIMM hatte 1919–1921 in unserem Laboratorium eine ausgezeichnete Untersuchung ausgeführt, deren Zweck es war, zu prüfen, ob man durch oft wiederholte fraktionierte Destillation genügender Mengen eines Isotopengemisches aus Apparaten mit wirksamen Destillieraufsätzen etwaige Dampfdruckunterschiede der Isotopen würde nachweisen können. Zugleich sollte entschieden werden, ob Aussicht bestand solche Destillationsverfahren zu Isotopentrennungen zu verwenden.

Zur Trennung der Chlorisotopen schien der Tetrachlorkohlenstoff ein geeignetes Ausgangsmaterial zu sein, da entsprechend den Chlorisotopen 35 und 37 fünf verschiedene Arten von Tetrachlorkohlenstoff zu erwarten sind, deren Molekulargewichte zwischen 152 und 160 liegen müssen. Es wurde nun versucht, durch fraktionierte Destillation von CCl_4 aus einem wirksamen Apparat Fraktionen zu gewinnen, die Unterschiede in der Dichte und damit auch im jeweiligen Atomgewicht des Chlors aufweisen. Es ergaben sich auch Dichteunterschiede, doch lagen sie in umgekehrter Richtung, in der Art, daß die schwerst flüchtige Fraktion ein kleineres spez. Gewicht besaß als die leichter flüchtige. Durch Atomgewichtsbestimmungen des Chlors sollte nun eine Entscheidung getroffen werden, ob tatsächlich eine Isotopentrennung erzielt worden war, oder ob die Dichteunterschiede durch Verunreinigungen, wie z. B. Alkohol, zu erklären seien.

Diese Untersuchung gab uns Gelegenheit eine Chlorsilbersynthese in der Art durchzuführen, daß eine gewogene Menge Silber in Salpetersäure gelöst, mit überschüssiger Salzsäure als AgCl gefällt und dieses gewogen wurde.

Reagentien und Ausgangsmaterialien.

Alle verwendeten Reagentien, wie Wasser, Salpetersäure, Salzsäure, Ammoniak und Silber waren nach den eingangs dieser Mitteilung beschriebenen Standardmethoden gereinigt worden.

Salzsäure. Von der als Ausgangsmaterial verwendeten Salzsäure lagen mehrere Proben vor, und zwar zunächst zwei Proben gewöhnlicher nach verschiedenen Methoden gereinigter Salzsäure und

dann zwei weitere Säureproben, die aus verschiedenen Fraktionen des destillierten Tetrachlorkohlenstoffs gewonnen waren.

I. Die zu Vergleichsbestimmungen benötigte gewöhnliche Salzsäure wurde durch Destillation der reinsten Handelssäure, die durch wiederholtes Aufkochen mit kleinen Mengen Permanganat von etwa vorhandenem Brom und Jod befreit worden war, gereinigt. Die Destillation erfolgte aus Schnürkolben mittels Quarzkühlers, der direkt in den verengten Hals des Kolbens ohne weitere Dichtung eingesetzt war. Zum Auffangen des Destillats dienten gut gedämpfte Jenakolben. (Probe Ia.)

Eine zweite Probe gewöhnlicher Salzsäure wurde aus NaCl durch Einwirkung reiner destillierter Schwefelsäure dargestellt. Das verwendete NaCl war durch wiederholte Kristallisation gereinigt und desgleichen die Schwefelsäure durch Destillation unter Zusatz von etwas Bichromat. Der entwickelte Chlorwasserstoff wurde in reinstem Wasser absorbiert und die erhaltene Salzsäure nach entsprechender Behandlung mit Permanganat einer nochmaligen Destillation unterworfen. (Probe Ib.)

II. Von dem fraktionierten Tetrachlorkohlenstoff erhielten wir zwei Fraktionen und zwar die leichtest und die schwerst flüchtige. Sie wurden von Herrn GRIMM in unserem Atomgewichtslaboratorium in folgender Weise in Salzsäure übergeführt.

Der Tetrachlorkohlenstoff wurde in Dampfform über glühenden Kalk geleitet, das gebildete CaCl_2 ausgelaugt, aus der Lösung mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ das Calcium ausgefällt, die das NH_4Cl enthaltende Lösung durch Abdampfen konzentriert und nach Zugabe der entsprechenden Menge Schwefelsäure die Salzsäure abdestilliert.

Zur Durchführung dieser Operationen wurde durch CCl_4 , der sich in einer kleinen, mit eingeschliffenem Kopfstück versehenen Waschflasche befand, bei 30° ein lebhafter Luftstrom durchgesaugt, der in Türmen mit alkalischem Permanganat bzw. konz. H_2SO_4 gereinigt und getrocknet worden war. Das Gemisch von Luft und CCl_4 -Dampf gelangte in ein im elektrischen Röhrenofen auf Rotglut erhitztes Verbrennungsrohr, das mit reinstem chlorfreiem Kalk beschickt war. Das Überleiten von 10 g CCl_4 über 40 g Kalk dauerte etwa 4 Stunden. Nach dem Erkalten wurde das verkrustete Gemenge von CaO und CaCl_2 mit heißem Wasser extrahiert, die Lösung abfiltriert und der Rückstand möglichst chlorfrei gewaschen. Aus dem eingeeengten Filtrat wurde mit destilliertem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ das CaCO_3 gefällt, abgenutscht und chlorfrei gewaschen. Aus dem

konzentrierten Filtrat, das NH_4Cl und Spuren von Calciumsalzen enthielt, wurde nach Zugabe eines Überschusses reiner Schwefelsäure die Salzsäure als wäßrige Lösung abdestilliert. Die Destillationsapparatur bestand vollständig aus Glas ohne jede Kork- oder Gummiverbindung, die durch Schliffe ersetzt waren. Diese Destillation wurde noch ein zweitesmal wiederholt und die Salzsäure in reinstem Wasser aufgefangen. In dieser Weise wurden aus den beiden CCl_4 -Fraktionen zwei Proben von Salzsäure (Probe II und III) gewonnen.

Bestimmung der Verhältnisse von Silber zu Chlorsilber.

Die Bestimmung des Atomgewichtes des Chlors erfolgte in der Weise, daß mittels der Salzsäureproben verschiedener Provenienz Synthesen von Chlorsilber ausgeführt wurden, die das Verhältnis $\text{Ag} : \text{AgCl}$ und damit auch $\text{Ag} : \text{Cl}$ ergaben.

Zur Ausführung einer solchen Synthese wurden zunächst 4–5 g reines Silber genauest ausgewogen, wobei die gewollte Silbermenge in Form möglichst weniger großer Reguli austariert und dann durch geeichte Quarzgewichte ersetzt wurde. Das gewogene Silber brachte man in den 3 Liter fassenden Fällungskolben — Erlenmeyerkolben aus Jenaglas mit präzise eingeschliffenem Stopfen — und löste in 50 cm^3 Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 bei möglichst niedriger Temperatur, so daß eine Gasentwicklung tunlichst vermieden wurde. Auf den offenen Hals des Kolbens wurde ein kleiner Trichter mit kurz abgeschnittenem Rohr aufgesetzt, der nach vollendeter Lösung und Vertreibung der nitrosen Gase sorgfältig in den Kolben abgespült wurde, obwohl kaum zu befürchten war, daß Spuren der Lösung bis zur Öffnung des Kolbens gespritzt sein konnten. Zu der auf 1 Liter verdünnten Silbernitratlösung wurde nunmehr die betreffende, ebenfalls stark verdünnte Salzsäure in geringem Überschusse zugefügt. Der HCl -Gehalt der Salzsäure war durch Titration festgestellt worden, so daß es leicht möglich war, die dem abgewogenen Silber äquivalente Menge der Säure durch Abmessen zu entnehmen. Durch heftiges Schütteln des verschlossenen Kolbens wurde der Niederschlag in üblicher Weise zum Zusammenballen gebracht und nach mehrtägigem Stehen durch einen Platingoochtiiegel abfiltriert. Zum Nachwaschen des Chlorsilbers diente mit Eis gekühlte verdünnte Salzsäure.

Das im Filtriertiegel gesammelte Chlorsilber wurde im Porzellantrockenofen bei 300° getrocknet und gewogen. Der Hauptteil des zu

einem festen Kuchen zusammengebackenen Niederschlages, der sich aus dem Tiegel leicht entfernen ließ, da die Filtrierschicht mit einer siebartigen Platinplatte bedeckt war, wurde in einen mittels Gegengewicht ausgewogenen kleinen Porzellantiegel gebracht, gewogen und dann unter Benutzung eines großen Porzellantiegels, in den der kleine hineingestellt werden konnte, im Chlorstrom geschmolzen, das etwa im Überschuß gelöste Chlor durch weiteres Erhitzen in Luft ausgetrieben und nach dem Abkühlen der Tiegel wieder gewogen. Die Schmelzverluste waren zumeist sehr klein und erreichten einige Zehntelmilligramme nur dann, wenn die Temperatur des Trockensofens ausnahmsweise unter 300° gesunken war.

Das Filtrat und das Waschwasser wurden eingedampft und zum Rückstand die Ammoniaklösung gefügt, mit welcher der Fällungskolben zur Auflösung eventuell zurückgebliebener Spuren von AgCl ausgespült worden war. Damit waren alle Spuren von AgCl , die etwa der Filtration entgangen waren, in dem Abdampfrückstand vereinigt. Dieser wurde nun mit reinstem destilliertem Ammoniak extrahiert, um das Chlorsilber wieder in Lösung zu bringen. Es zeigte sich, daß durch einmalige Extraktion mit konzentriertem Ammoniak das gesamte Chlorsilber in Lösung gebracht werden konnte, denn bei nochmaliger Wiederholung der Behandlung mit Ammoniak erschien die erhaltene Lösung im Nephelometer vollkommen silberfrei. Der ammoniakalische Extrakt wurde nun auf 100 cm^3 verdünnt und der Silbergehalt durch nephelometrischen Vergleich mit ebenfalls ammoniakalischer Standardlösung von Chlorsilber bestimmt. Da dieses in verdünnter Salzsäure viel schwerer löslich ist als in gleich konzentrierter Salpetersäure, so enthielten Filtrat und Waschwasser, obwohl ihr Gesamtvolumen 3–3,5 Liter betrug, nur wenige Zehntelmilligramm AgCl . Gleichwohl ist diese Operation, die Bestimmung der Waschwasserkorrektur, der schwächste Punkt der ganzen Synthese, da die genaue Bestimmung so kleiner Chlorsilbermengen in dem großen Volumen von 3,5 Liter, namentlich wenn sie, wie hier, erst nach dem Abdampfen der Lösung vorgenommen werden muß, einen schwer vermeidbaren Unsicherheitsfaktor einschließt, der für die relativ große Streuung der Einzelresultate verantwortlich ist. So wird z. B. die Differenz von 0,006 Einheiten zwischen dem niedrigsten in der folgenden Tabelle angeführten Atomgewichtswert und dem Mittelwert, durch ein Manko von 0,26 mg AgCl bewirkt. Bei dieser Analyse wurde auch nur eine sehr kleine Waschwasser- und Filtrat-

korrektur gefunden, die 0,13 mg AgCl betrug, und dem stand ein Schmelzverlust von 0,10 mg gegenüber.

Unsere langjährige Erfahrung lehrt uns, daß das Gewicht des bei der Analyse gefällten Chlorsilbers leichter genau bestimmt werden kann, wenn die Fällung mit überschüssigem Silberion erfolgt und der im Waschwasser gelöste Anteil direkt durch nephelometrischen Vergleich mit Standardlösungen bestimmt werden kann, als wenn die Fällung mit überschüssigem Chlorion bewirkt und der Niederschlag mit schwach salzsaurem Wasser gewaschen wird, da in diesem Falle wegen der minimalen Konzentration des AgCl die nephelometrische Prüfung erst mit der konzentrierten Lösung des Abdampfrückstandes von Filtrat und Waschwasser vorgenommen werden kann. Wir geben deshalb auch der im ersten Teil dieser Mitteilung beschriebenen vollständigen Synthese des Chlorsilbers den Vorzug.

Da zur Ausführung der Wägungen ein geeichter Quarzgewichtsatz verwendet wurde, kamen folgende Vakuumkorrekturen zur Anwendung (mittlere Luftdichte = 0,00113):

	spez. Gew.	Vak. korr. f. 1 g
Quarzgewichte	2,65	—
Silber	10,491	— 0,319
Silberchlorid	5,60	— 0,225

Resultate.

I. Serie. Verhältnis Ag:AgCl. Salzsäure Ia und Ib.

Nr.	HCl-Probe	Ag im Vak.	AgCl im Vak.	AgCl:Ag	At.-Gew. v. Cl
1	Ia	4,29967	5,71283	1,32867	35,457
2	„	4,29980	5,71285	1,32863	35,453
3	„	4,29979	5,71309	1,32869	35,459
4	„	4,29969	5,71291	1,32868	35,458
		17,19895	22,85168	1,32867	35,457
5	Ib	5,46510	7,26138	1,32868	35,458
6	„	4,29656	5,70869	1,32867	35,456
7	„	5,60428	7,44636	1,32869	35,459
8	„	7,05748	9,37695	1,32866	35,455
		22,42342	29,79338	1,32867	35,457

II. Serie. Verhältnis Ag:AgCl. Salzsäure II und III.

9	II	4,66452	6,19769	1,32869	35,459
10	„	4,70792	6,25510	1,32863	35,453
11	„	5,24426	6,96804	1,32870	35,460
12	„	4,95507	6,58374	1,32869	35,459
13	„	4,77530	6,34466	1,32864	35,454
14	„	6,58505	8,74935	1,32867	35,457
		30,80162	41,09858	1,32867	35,457
15	III	5,56529	7,39451	1,32868	35,458
16	„	5,07732	6,74608	1,32867	35,457
		10,64261	14,14059	1,32867	35,457

Es ergeben demnach die vier verschiedenen Salzsäureproben die folgenden Werte für das Atomgewicht des Chlors:

gewöhnliche Salzsäure Ia	Cl = 35,457 ± 0,002
„ „ Ib	Cl = 35,457 ± 0,002
Salzsäure aus CCl ₄ II	Cl = 35,457 ± 0,0023
„ „ „ III	Cl = 35,457 ± 0,0005
<hr/>	
Gesamtmittel:	Cl = 35,457 ± 0,0017

Diese vier Atomgewichtswerte stimmen vollkommen überein, woraus folgt, daß durch die so weit getriebene fraktionierte Destillation des Tetrachlorkohlenstoffs keine Verschiebung des Isotopenverhältnisses im Chlor erzielt worden ist. In allen vier Fällen lag demnach zur Untersuchung reine gewöhnliche Salzsäure vor. Die Gesamtheit der mitgeteilten Chlorsilbersynthesen aus gewogenem Silber und überschüssiger Salzsäure liefert somit einen Beitrag zur Kenntniss des Verhältnisses von Chlor zu Silber, das in vollkommenster Übereinstimmung mit RICHARDS und WELLS zu $\text{Cl} : \text{Ag} = 0,32867$ gefunden wurde.

Insgesamt gaben 81,06660 g Ag bei der Umsetzung 107,88323 g AgCl, d. h. 100 Teile Silber liefern 132,867 Teile Chlorsilber.

Als Gesamtmittel aller ausgeführten Synthesen berechnet sich das Atomgewicht des Chlors für $\text{Ag} = 107,88$ zu $\text{Cl} = 35,457 \pm 0,0017$.

Die maximale Abweichung der Einzelresultate beträgt $\frac{2}{10000}$. Dieser Wert ist relativ hoch und findet, wie schon erwähnt, seine Erklärung in der Unsicherheit, welche der Bestimmung der Wasserkorrektur anhaftet.

Zusammenfassung.

Im ersten Teil der vorliegenden Untersuchung wurde eine Methode zur Durchführung einer vollkommenen Synthese des Chlorsilbers ausgearbeitet, wobei eine gewogene Menge elementaren Chlors mit der äquivalenten Menge Silber zur quantitativen Vereinigung gebracht und das gebildete Chlorsilber gleichfalls gewogen wurde. Es ist dies der erste Versuch einer derartigen vollkommenen Synthese des Chlorsilbers, bei welcher beide Komponenten und das Reaktionsprodukt gewogen werden, denn die bisherigen diesbezüglichen Versuche können nur als unvollkommene Synthesen angesprochen werden, da sie sich darauf beschränkten, von den beiden Komponenten des Systems nur die eine, und zwar das Silber zu wägen, dieses mit überschüssigem Chlorion in Chlorsilber überzuführen und erst das Reaktionsprodukt wieder zu wägen.

Es konnten somit auch zum ersten Male die Verhältnisse $\text{Cl} : \text{Ag}$ bzw. $\text{Ag} : \text{Cl}$ durch gravimetrische Titration vollkommen direkt bestimmt werden, während man sich bisher mit indirekten Bestimmungen begnügen mußte, wie sie sich aus dem Verhältnis $\text{Ag} : \text{AgCl}$ bei der indirekten Chlorsilbersynthese oder bei Atomgewichtsbestimmungen nach der Chloridmethode durch Kombination der Verhältnisse $\text{XCl} : \text{Ag} : \text{AgCl}$ ergeben.

Gegenüber den unvollkommenen Synthesen bietet unsere Methode den großen Vorteil, daß durch die Wägung der zur quantitativen Vereinigung gelangenden Mengen der beiden Komponenten und damit durch den Vergleich der Gewichtssummen derselben mit dem Gewichte des gebildeten Chlorsilbers eine wirksame Kontrolle der Exaktheit der Methode und der Reinheit der beiden Ausgangselemente Chlor und Silber, ermöglicht wird.

In 9 Bestimmungen wurde das Verhältnis $\text{Cl} : \text{Ag}$ gleich 0,328668 gefunden, wobei die maximale Abweichung vom Mittel etwa $\frac{1}{33000}$ und die mittlere Abweichung $\frac{1}{100000}$ beträgt. Dieser Wert ist identisch mit dem von RICHARDS und WELLS durch eine unvollkommene Chlorsilbersynthese bestimmten, den sie zu 0,32867 angeben. Daraus berechnet sich in beiden Fällen das gleiche Atomgewicht des Chlors, nämlich $\text{Cl} = 35,457$ für $\text{Ag} = 107,880$.

In acht vollständigen Synthesen wurde für das Verhältnis $\text{Cl} : \text{AgCl}$ der Wert 0,247366 gefunden, aus welchem sich gleichfalls das Atomgewicht des Chlors zu $\text{Cl} = 35,457$ ergibt.

Die gewogenen Mengen Chlorsilber stimmten mit den Gewichtssummen der Komponenten innerhalb weniger Hundertelmilligramme überein. Bei acht Synthesen betrug die Gesamtdifferenz 0,30 mg bei einer Gesamtmenge von 86,20548 g AgCl , für den Einzelversuch also durchschnittlich 0,04 mg, eine Abweichung, die innerhalb der Versuchsfehlergrenze gelegen ist. Diese gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Chlorsilbermengen zeigt, daß die beiden Elemente im Zustande hoher Reinheit vorlagen und erwies aufs neue die Grundlosigkeit der von GUYE seinerzeit gegen die Reinheit des Atomgewichtssilbers erhobenen Einwände.

Die Ursache dieser beobachteten Abweichungen kann, wenn man sie anders als durch zufällige Versuchsfehler erklären will, nicht durch eine Unreinheit des Silbers veranlaßt sein, da hierdurch nur ein Gewichtsverlust, nicht aber wie in unserem Falle, eine Gewichtszunahme bedingt werden könnte. Auch eine Verunreinigung des Chlors mit fremden Gasen, wie CO_2 usw., würde einen Gewichts-

verlust zur Folge haben, während die Anwesenheit der schwereren Halogene sich nicht in einer Gewichts-differenz, sondern nur in einer Erhöhung des Atomgewichtes des Chlors ausdrücken würde.

Diese neue Chlorsilbersynthese, bei welcher insgesamt 21,32439 g Chlor bei vollständiger Umsetzung mit 64,88109 g Ag 86,20548 g Chlorsilber lieferten, ergibt also für das Atomgewicht des Chlors den Wert

$$\text{Cl} = 35,457,$$

der vollkommen identisch ist mit der bisher international gültigen Zahl und nur um 0,001 Einheiten niedriger ist als der nach physikalisch-chemischen Methoden bestimmte, den MOLES zu $\text{Cl} = 35,458$ berechnet.

Die im zweiten Teile dieser Mitteilung beschriebene unvollkommene Synthese des Chlorsilbers wurde ausgeführt um festzustellen, ob durch eine weitgetriebene fraktionierte Destillation des Tetrachlorkohlenstoffs eine Verschiebung im Isotopenverhältnis des Chlors erzielt werden kann. Es wurden demgemäß Proben Salzsäure, die aus zwei extremen Fraktionen des destillierten Tetrachlorkohlenstoffs gewonnen waren, verglichen mit zwei Proben gewöhnlicher, nach verschiedenen Methoden gereinigter Salzsäure. Zur Durchführung der Synthesen wurde eine gewogene Menge Silber in Salpetersäure gelöst, die Nitratlösung mit überschüssiger Salzsäure gefällt und das gebildete Chlorsilber gewogen. Daraus ergab sich das Verhältnis $\text{Ag}:\text{AgCl}$, aus dem sich wiederum indirekt die Relation $\text{Cl}:\text{Ag}$ berechnen läßt.

Alle vier Salzsäureproben gaben für das gesuchte Verhältnis identische Werte, woraus auf die vollkommene Gleichheit des Ausgangsmaterials und mithin auf die Ergebnislosigkeit des Trennungsversuches geschlossen werden darf.

In 16 Synthesen gaben 81,06660 g Ag insgesamt 107,88323 g AgCl , d. h. 100 Teile Ag liefern 132,867 Teile AgCl . Daraus berechnet sich das Verhältnis $\text{Cl}:\text{Ag} = 0,32867$ in voller Übereinstimmung mit dem Ergebnis der vollkommenen Chlorsilbersynthese, die im ersten Teil beschrieben wurde. Für das Atomgewicht des Chlors ergibt sich hieraus wiederum der Wert

$$\text{Cl} = 35,457,$$

den wir demnach als den wahrscheinlichsten für diese Konstante ansehen, wenn Silber zu $\text{Ag} = 107,880$ angenommen wird.

Literatur.

1. HÖNIGSCHMID und ZINTL, *Ann. d. Chem.* **433** (1923), 201.
2. GUYE, *Journ. chim. phys.* **15** (1917), 549.
3. GUYE und GERMANN, *Journ. chim. phys.* **14** (1916), 204; GUYE und MOLES, *Journ. chim. phys.* **15** (1917), 362.
4. BAXTER und PARSONS, *Journ. amer. Chem. Soc.* **44** (1922), 577; BAXTER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **44** (1922), 591.
5. MOLES, *Z. phys. Chem.* **115** (1925), 61.
6. GRAY und BURT, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **95** II. (1909), 1633.
7. GRAY und BURT, *Trns. Far. soc.* **7** (1911), 1.
8. SCHEUER, *Z. phys. Chem.* **68** (1910), 597.
9. SCHEUER, *Sitz.-Ber. Wiener Akad.* **123** II. A. (1911), 69.
10. DIXON und EDGAR, *Phil. Trans. roy. soc.* **205** A. (1906), 169.
11. EDGAR, *Proc. roy. soc.* **81** A. (1908), 216.
12. NOYES und WEBER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 13.
13. BAUME und PERROT, *Journ. chim. phys.* **11** (1913), 52.
14. WOURTZEL, *Journ. chim. phys.* **11** (1913), 214.
15. RICHARDS und WELLS, *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 119.
16. CLARKE, *Recul. of the at. weights* (1920), 71.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1927.

Über Existenz und Darstellung einiger Oxyde der Platinmetalle.

Mit einem Anhang über amorphe Oxyde.

VON GULBRAND LUNDE.

Anlässlich der Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT¹⁾ über die Kristallochemie einfacher Verbindungen wurden eine Reihe von Platinmetalloxyden dargestellt.

Zum Zwecke der Kristallstrukturuntersuchung müssen die Verbindungen in einheitlichem, kristallinem Zustand vorliegen. In vielen Fällen ist es allerdings nicht notwendig, daß die Verbindung in großen, mit unbewaffnetem Auge sichtbaren Kristallen vorliegt. Auf der anderen Seite bietet die Röntgenuntersuchung der Verbindung das beste Mittel zur Entscheidung, ob der Körper einheitlich ist, und somit ob eine Verbindung der vorliegenden Zusammensetzung tatsächlich in kristallinem Zustande existiert, oder ob er vielleicht nur eine feste Lösung von zwei Verbindungen darstellt.

Es muß aber ausdrücklich betont werden, daß die Röntgenuntersuchung uns nur über das Auftreten eines bestimmten kristallisierten Körpers Aufschluß zu geben vermag, nicht aber über das Mengenverhältnis der kristallisierten zu den amorphen Körpern, worauf auch später näher eingegangen wird.

Gerade bei der Untersuchung vieler Oxyde der Platinmetalle, deren Existenz zweifelhaft erschien, hat sich diese Methode als fruchtbringend erwiesen.

Die Methode der Röntgenuntersuchung nach DEBYE-SCHERRER, die bei diesen Untersuchungen ausschließlich zur Anwendung kam, dürfte so allgemein bekannt sein, daß ich hier nicht darauf einzugehen brauche.

Die Oxyde des Rutheniums.

Nach CLAUS²⁾ sollten eine Reihe Oxyde des Rutheniums existenzfähig sein, so RuO , Ru_2O_3 , RuO_2 , RuO_3 , RuO_4 . GUTBIER³⁾ und

¹⁾ Vgl. z. B. *Skrifter utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo* I, 1926, Nr. 8, S. 140 ff.

²⁾ *Lieb. Ann.* 59 (1846), 234.

³⁾ *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 243.

RANSOHOFF konnten aber durch Nachprüfung der älteren Literaturangaben zeigen, daß jedenfalls nur die Oxyde Ru_2O_3 , RuO_2 und RuO_4 in wasserfreiem, reinem Zustande erhältlich sind.

Ru_2O_3 . Beim Glühen von metallischem Ruthenium an der Luft bzw. im Sauerstoffstrom erhält man nach GUTBIER und RANSOHOFF (l. c.) eine konstante Sauerstoffaufnahme von etwa 27%. Das dabei erhaltene Produkt ist aber nach diesen beiden Autoren kein wohldefiniertes Oxyd, sondern eine intime Mischung von RuO_2 und Ru.

Später gibt GUTBIER¹⁾ an, daß bei der Oxydation von metallischem Ruthenium im Sauerstoffstrom bei Temperaturen von 700 bis 1000° stets RuO_2 erhalten wird. REMY²⁾ zieht aus seinen Versuchen den Schluß, daß ein definiertes Oxyd des Rutheniums mit niedrigerem Sauerstoffgehalt als RuO_2 oberhalb der Zersetzungstemperatur des Dioxyds nicht existenzfähig ist. S. AOYAMA³⁾ erhitzte (aus Oxyd durch Reduktion im Wasserstoffstrom dargestelltes) metallisches Ruthenium bei 540° im Sauerstoffstrom. Ohne die Oxydation bis zur Gewichtskonstanz fortzusetzen, zieht er aus der Form der Kurve der stündlichen Gewichtszunahme den Schluß, daß Ru_2O_3 wahrscheinlich das bei dieser Temperatur zu erreichende höchste Oxyd darstellt. Ein Beweis für die Existenz dieser Verbindung ist aber nicht geliefert.

Metallisches Ruthenium, dargestellt durch Reduktion von RuCl_3 im Wasserstoffstrom, wurde im Sauerstoffstrom in einem Porzellanschiffchen im Quarzrohr 1 Stunde in einem elektrischen Ofen bei 800° erhitzt. Das erhaltene Oxyd war bläulich. Eine Analyse durch Reduktion im Wasserstoff ergab, daß es 89,09% Ru enthielt, während Ru_2O_3 theoretisch 80,91% Ru aufweisen sollte. Die Sauerstoffaufnahme war also nicht so groß, wie nach den Angaben von GUTBIER. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber von dem Verteilungszustande des Metalls stark abhängig, und wir müssen annehmen, daß ein Reaktionsgleichgewicht sich noch nicht eingestellt hatte. Eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme des Präparats ergab, daß das Produkt ein Gemisch aus RuO_2 und Ru darstellte, wodurch die Angaben von GUTBIER bestätigt wurden.

GUTBIER und RANSOHOFF (l. c.) versuchten das Rutheniumsesquioxid nun derart darzustellen, daß sie $\text{Ru}(\text{OH})_3$ mit wenig

¹⁾ A. GUTBIER (mit G. A. LEUCHS, H. WIESSMANN u. O. MAISCH), *Z. anorg. u. allg. Chem.* **96** (1916), 182.

²⁾ H. REMY (mit M. KÖHN), *Z. anorg. u. allg. Chem.* **137** (1924), 365.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **138** (1924), 249.

Alkali ausfällten, bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator trockneten und hierauf im Kohlensäurestrom entwässerten. GUTBIER¹⁾ gibt aber später an, daß Ru_2O_3 nach diesem Verfahren doch nicht rein erhältlich ist.

Nach WÖHLER²⁾ zerfällt $\text{Ru}(\text{OH})_3$ beim Glühen in RuO_2 und Ru. Ein Beweis für die Nichtexistenz des Sesquioxids sieht auch WÖHLER darin, daß RuO_2 ohne Zwischenstufen mit Wasserstoff direkt zu Metall reduziert wird.

Es wurde versucht, Ru_2O_3 nach der Vorschrift von GUTBIER und RANSOHOFF darzustellen, wobei auch das Aufleuchten des Produkts beim Glühen im Kohlensäurestrom beobachtet wurde (Übergang zum kristallisierten Zustand).

Eine Röntgenaufnahme dieses Präparats ergab, daß RuO_2 und Ru vorlagen.

Ru_2O_3 ist somit nach den bisher angegebenen Vorschriften in wasserfreiem, kristallinem Zustande nicht darstellbar, wahrscheinlich überhaupt nicht existenzfähig.

RuO_2 . Die Existenz dieses Oxyds ist niemals angezweifelt worden. GUTBIER und RANSOHOFF³⁾ erhielten es durch Erhitzen des Metalls im Sauerstoffstrom. Ferner kann es durch Erhitzen des Sulfats erhalten werden.

S. AOYAMA (l. c.) erhielt RuO_2 durch Erhitzen von $\text{H}_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ im Sauerstoffstrom bei 400° . Am bequemsten erhält man es nach WÖHLER (l. c.) durch Erhitzen von RuCl_3 im Sauerstoffstrom bei $600\text{--}700^\circ$.

Um das Oxyd zu gewinnen, wurde das Sulfat nach GUTBIER und TRENNER⁴⁾ dargestellt und darauf in einem doppelten Platintiegel im elektrischen Ofen unter Luftzutritt 16 Stunden bei 600° geglüht. Es wurden große, blauschimmernde Kristalle erhalten.

Ein nach dem Verfahren von WÖHLER aus RuCl_3 dargestelltes Präparat war mit dem aus $\text{Ru}_2(\text{SO}_4)_3$ dargestellten identisch.

Daß RuO_2 mit Rutil isomorph ist, wurde bereits von DEVILLE

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 95 (1916), 178.

²⁾ L. WÖHLER, Ph. BALZ, L. METZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 139 (1924), 205.

³⁾ l. c., vgl. auch DEVILLE u. DEBRAY, Ann. Chim. Phys. 56 (1859), 585; Compt. rend. 83 (1876), 927; 87 (1878), 441.

⁴⁾ Z. anorg. Chem. 45 (1905), 166.

und DEBRAY (l. c.) angegeben. Die Ausmessung und Berechnung des Films von W. ZACHARIASEN¹⁾ ergab für die Gitterdimensionen (Rutil-typus) $a = 4,51 \text{ \AA}$, $c = 3,11 \text{ \AA}$, $c/a = 0,689 \text{ \AA}.$ ²⁾

Die Oxyde des Rhodiums.

Nach CLAUS³⁾ sollen die Oxyde Rh_2O_3 , RhO_2 , Rh_2O_5 , RhO_3 existenzfähig sein. Nach GUTBIER⁴⁾ entsteht beim Erhitzen des Metalls im Sauerstoffstrom als höchstes Oxyd Rh_2O_3 .

Rh_2O_3 . Metallisches Rhodium, dargestellt durch Reduktion des Chlorids im Wasserstoffstrom, wurde in einem Porzellanschiffchen im Platinofen $1\frac{1}{2}$ Stunde bei 1000° im Sauerstoffstrom geglüht. Eine Analyse des Produkts, ausgeführt durch Reduktion zu Metall im Wasserstoffstrom, ergab $81,32\%$ Rh, während Rh_2O_3 theoretisch $81,09\%$ Rh enthalten soll. Es lag demnach reines Rh_2O_3 vor. Ein zweites Präparat wurde erhalten durch Erhitzen von RhCl_3 im Sauerstoffstrom $1\frac{1}{2}$ Stunde bei 800° . Rh_2O_3 ist ein graues Pulver.

DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen der beiden Präparate zeigten, daß sie identisch waren.

Rh_2O_3 kristallisiert nach V. M. GOLDSCHMIDT im Korundtypus.⁵⁾ Die von W. H. ZACHARIASEN durchgeführte Berechnung ergab für die Elementarzelle $a = 5,47 \text{ \AA}$ und α (Rhomboederwinkel) $= 55^\circ 40'$.

RhO_2 soll nach älteren Autoren⁶⁾ erhalten werden durch Schmelzen von metallischem Rhodium oder einer Rhodiumverbindung mit Alkali und Salpeter.

RhCl_3 wurde mit Soda und Salpeter zusammengeschmolzen und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Es blieb ein gelbbraunes Pulver zurück, dessen Eigenschaften mit den von früheren Autoren angegebenen übereinstimmte.

Eine Analyse durch Reduktion mit Wasserstoff stimmte auf die Formel RhO_2 . Die Deutung der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VII*, Skrifter utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo I, 1926, Nr. 1, S. 9.

²⁾ Ein von L. WÖHLER dargestelltes RuO_2 -Präparat, das er Herrn V. M. GOLDSCHMIDT zur Röntgenuntersuchung freundlichst überlassen hatte, ergab dieselben Konstanten.

³⁾ C. CLAUS, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, Festschrift zur Jubelfeier des fünfzigjährigen Bestehens der Universität Kasan, Dorpat 1854, S. 65.

⁴⁾ A. GUTBIER, HÜTTLINGER u. MAISCH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **95** (1916), 226.

⁵⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, *Skrifter utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo I*, 1926, Nr. 2, S. 29.

⁶⁾ Vgl. z. B. CLAUS (l. c.).

hat aber noch nicht zu einem eindeutigen Ergebnis geführt. Jedenfalls war in dem Produkt weder metallisches Rhodium noch Rhodiumsesquioxyd vorhanden.

Die Oxyde des Palladiums.

Von den verschiedenen Oxyden des Palladiums ist nur das Monoxyd PdO mit Sicherheit in reinem Zustand erhalten worden. WÖHLER und KÖNIG¹⁾ geben an, daß die Entwässerung der auf nassem Wege dargestellten Palladiumoxyde ohne Sauerstoffverlust nicht durchführbar ist.

PdO wurde in reinem, wasserfreiem Zustand nach der Vorschrift von SHRINER und ADAMS²⁾ erhalten. Dabei wird PdCl_2 mit Salpeter geschmolzen, die Temperatur allmählich bis 600° gesteigert und etwa 10 Minuten dort gehalten. Das erhaltene Produkt war reines PdO , was auch durch eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme bestätigt werden konnte.

Die Deutung der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme durch W. H. ZACHARIASEN³⁾ ergab, daß PdO tetragonal kristallisiert mit zwei Molekülen im Elementarbereich. PdO ist wahrscheinlich mit PbO und SnO isomorph.

Die Gitterkonstanten sind:

$$a = 3,029 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad c = 5,314 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

$$c/a = 1,754. \quad \text{Berechnete Dichte } \rho = 8,31.$$

LEVI und FONTANA⁴⁾ fanden für die Gitterkonstanten unter Zugrundelegung derselben Elementarzelle wie ZACHARIASEN die Zahlen $a = 3,00 \text{ \AA}$, $c = 5,20 \text{ \AA}$ und $c/a = 1,73$. Berechnet Dichte $\rho = 8,70$.

PdO bildet sich im Sauerstoff nach WÖHLER⁵⁾ erst bei 840 bis 860° .

Feinverteilt, gefälltes Palladium wurde bei 830° im Sauerstoffstrom 1 Stunde geglüht und langsam abgekühlt. Eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme des so erhaltenen Produkts ergab, daß es aus Pd und PdO bestand, wodurch die Angaben von WÖHLER bestätigt wurden.

¹⁾ L. WÖHLER u. J. KÖNIG, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 323.

²⁾ R. L. SHRINER, R. ADAMS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46** (1924), 1684.

³⁾ Unveröffentlichte Privatmitteilung.

⁴⁾ G. R. LEVI u. C. FONTANA, *Gazz. chim. Ital.* **56** (1926), 288.

⁵⁾ L. WÖHLER u. J. KÖNIG, l. c.; sowie L. WÖHLER, *Z. Elektrochem.* **11** (1905), 836; **12** (1906), 781; L. WÖHLER u. MARTIN, *Z. anorg. Chem.* **57** (1908), 398.

Die Oxyde des Iridiums.

Nach WÖHLER und WITZMANN¹⁾ ist nur das Dioxyd mit Sicherheit rein dargestellt worden.

IrO_2 wurde erhalten durch Erhitzen von IrCl_3 im Sauerstoffstrom bei 800° 1 Stunde. Das erhaltene Produkt besteht aus blauen, metallisch glänzenden Kristallen von reinem IrO_2 . Nach V. M. GOLDSCHMIDT²⁾ kristallisiert IrO_2 im Rutiltypus. Die Berechnung der Röntgenaufnahme durch W. H. ZACHARIASEN³⁾ ergab für die Elementarzelle $a = 4,49 \text{ \AA}$, $c = 3,14 \text{ \AA}$, $a/c = 0,700 \text{ \AA}$.⁴⁾

Es ist bemerkenswert, daß die Behandlung des Chlorids im Sauerstoffstrom beim Rhodium zum Sesquioxyd führt, und bei seinem Homologen, dem Iridium, zum Dioxyd.

Ir_2O_3 . CLAUS⁵⁾ meinte das Sesquioxyd dargestellt zu haben. WÖHLER und WITZMANN⁶⁾ haben aber gezeigt, daß das wasserfreie Ir_2O_3 nach CLAUS ein Gemisch von Metall und Dioxyd ist. Es erschien mir aber von Interesse, diese Frage doch aufzunehmen, und es wurde nach Möglichkeit unter Einhaltung der Vorschrift von CLAUS⁷⁾ Ir_2O_3 dargestellt. Eine Analyse ergab einen Iridiumgehalt von Ir 89,23%, während für reines Ir_2O_3 88,94% Ir berechnet wird. Eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme dieses Produkts ergab, daß metallisches Iridium in sehr feinverteilter Form und IrO_2 zugegen waren.

Offenbar zerfällt das Sesquioxyd nach Abgabe der letzten Spuren Wasser in die Eckstufen Ir und IrO_2 , ganz analog wie es für das Rutheniums sesquioxyd gefunden wurde.

Die Oxyde des Platins.

Nach L. WÖHLER⁸⁾ kann Platin durch Erhitzen von feinverteiltem Pt im Sauerstoffstrom bei $420\text{--}450^\circ$ teilweise in PtO

¹⁾ L. WÖHLER u. W. WITZMANN, *Z. anorg. Chem.* 57 (1908), 323; *Z. Elektrochem.* 14 (1908), 97. Vgl. auch F. KRAUSS u. H. GERLACH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 143 (1925), 125.

²⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, *Skrifter utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo I*, 1926, Nr. 1, S. 10.

³⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, l. c.

⁴⁾ Ein von L. WÖHLER dargestelltes Präparat, das er Herrn V. M. GOLDSCHMIDT zur Röntgenuntersuchung zur Verfügung gestellt hatte, war mit dem von mir erhaltenen Produkt identisch.

⁵⁾ *Journ. prakt. Chem.* 42 (1847), 359; 80 (1860), 302.

⁶⁾ l. c.

⁷⁾ Vgl. auch bei L. WÖHLER, *Z. anorg. Chem.* 57 (1908), 323.

⁸⁾ *Ber.* 36 (1903), 3475.

übergeführt werden. Beim Erhitzen soll PtO in Pt und PtO_2 zerfallen.¹⁾ Dagegen sollen die beiden Oxyde PtO und PtO_2 aus ihren Hydraten nicht durch Entwässerung rein darstellbar sein.²⁾ PtO_2 zerfällt vielmehr nach WÖHLER¹⁾ beim Entwässern zum Teil in metallisches Platin und ein Oxyd (entweder PtO oder Pt_2O_3), das in fester Lösung in dem Dioxyd zurückbleibt.

Es wurde das Hydrat des Dioxyds durch Fällung aus einer Platinchlorwasserstofflösung dargestellt, im Exsiccator getrocknet und 72 Stunden bei 200° getrocknet. Eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme dieses Produkts ergab keine Interferenzlinien, ein Zeugnis dafür, daß wir es nicht mit einem kristallinen Stoff zu tun haben. Es wurde nun das Produkt allmählich bei immer höherer Temperatur getrocknet und stets Röntgenaufnahmen von dem Produkt hergestellt. Bei etwa 600° traten schwache, verwaschene Linien des metallischen Platins auf. Bei 700° waren die Platinlinien bereits sehr deutlich und die Platinkristalle größer geworden. Reflexionen von irgendeiner anderen kristallinen Verbindung konnten aber nicht gefunden werden. Aus diesem Versuche können wir den Schluß ziehen, daß PtO_2 aus seinem Hydrat durch Erhitzen nicht in kristalliner Form darstellbar ist. Es zerfällt vielmehr beim Entwässern sofort in Metall und Sauerstoff. PtO_2 bildet kein kristallisiertes Hydrat.

Anhang.

Über amorphe Oxyde.

Au_2O_3 . Ähnlich wie bei den Platinmetalloxyden liegen auch die Verhältnisse bei den Goldoxyden. Es wurde versucht, Au_2O_3 durch Entwässerung von $\text{Au}(\text{OH})_3$ herzustellen. HAuCl_4 wurde in konzentrierter Lösung vorsichtig mit NaOH neutralisiert, ein geringer Überschuß von NaOH wurde zugesetzt und $\text{Au}(\text{OH})_3$ in schwach salpetersaurer Lösung hydrolytisch gefällt. Der Niederschlag wurde im Exsiccator getrocknet und bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 150° an der Luft erhitzt. Dabei ergab sich, daß nach 6 Stunden bei 111° erhitzt, die ersten Anzeichen einer kristallinen Verbindung in der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme wahrnehmbar wurden. Die Linien auf dem Film waren die Reflexionen des reinen Goldes. Längeres Erwärmen oder Erwärmen bei höherer Temperatur hatte nur eine beschleunigte Goldbildung zur Folge.

¹⁾ L. WÖHLER u. FREY, *Z. Elektrochem.* 15 (1909), 129.

²⁾ L. WÖHLER, *Z. anorg. Chem.* 40 (1904), 423.

Die Oxyde des Kobalts.¹⁾ Das Kobalt bildet nur drei wohldefinierte Oxyde: CoO , Co_3O_4 , Co_2O_3 . Von diesen sind nur die beiden ersten in kristallinem Zustand bekannt.

CoO besitzt Natriumchloridstruktur mit der Gitterkonstante $a = 4,254 \pm 0,004 \text{ \AA}$.²⁾

Co_3O_4 kristallisiert im Spinelltypus.

Co_2O_3 soll nach älteren Literaturangaben als schwarzes Pulver bei vorsichtigem Zersetzen des Kobaltnitrats unterhalb 200° entstehen. Ein in derartiger Weise dargestelltes Präparat zeigte im Röntgendiagramm ausschließlich die Linien des Co_3O_4 . — Durch Schmelzen von Kobaltchlorid mit Na_2CO_3 im Kohlensäurestrom in einem Platintiegel, Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Trocknen des Rückstandes im Exsiccator, wurde ein braunes Pulver erhalten. Dieses Pulver zeigte im DEBYE-SCHERRER-Diagramm stark die Linien des CoO . Die Existenz des Sesquioxydes ist deshalb sehr fraglich; es ist nach den bisher angegebenen Verfahren in kristallisiertem Zustande jedenfalls nicht darstellbar.

Die Oxyde des Nickels. NiO kristallisiert wie CoO im Natriumchloridtypus mit der Gitterkonstante $a = 4,170 \pm 0,004 \text{ \AA}$.

Ni_2O_3 wurde durch vorsichtiges Erhitzen von Nickelnitrat dargestellt. Das Produkt war schwarz, der Gewichtsverlust bei Reduktion in H_2 betrug $30,64\%$, während für Ni_2O_3 $29,03\%$ berechnet wird. Unser Produkt enthielt aber auch geringe Mengen Stickstoff. Das Röntgendiagramm zeigte stark die Linien des NiO .

G. L. CLARK, W. C. ASBURY und R. M. WICK³⁾ haben ebenfalls eine Reihe von Nickeloxiden nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren untersucht. In Übereinstimmung mit unserem Resultat finden sie, daß Ni_2O_3 nur die Reflexionslinien des NiO zeigt. Weiter haben sie gefunden, daß NiO_2 überhaupt keine Röntgeninterferenzen gibt, während Ni_3O_4 ebenfalls amorph sein soll. Später haben M. LE BLANC und H. SACHSE⁴⁾, wahrscheinlich ohne unsere Arbeiten und die Arbeiten von CLARK, ASBURY und WICK zu kennen, ebenfalls eine Reihe von Nickeloxiden mit Sauerstoffgehalten zwischen NiO_2

¹⁾ Über die Oxyde des Kobalts und Nickels vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH u. G. LUNDE, Skrifter utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo I, 1925, Nr. 7, S. 36—37.

²⁾ Nach Berechnung von T. BARTH, vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, Skrifter utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, I, 1926, Nr. 2, S. 24.

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 47 (1925), 2661.

⁴⁾ Z. Elektrochem. 32 (1926), 204.

und NiO nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren untersucht. Sie konnten in sämtlichen Präparaten nur Reflexionen des NiO nachweisen. Das reine NiO₃, das nach CLARK, ASBURY und WICK amorph sein und überhaupt keine Röntgeninterferenzen liefern soll, haben sie nicht in den Händen gehabt.

CrO₂ ist ein schwarzes Pulver, dargestellt durch Erhitzen von Cr(OH)₃ mehrere Stunden im Sauerstoffstrom bei 330°. Auf dem Röntgendiagramm waren überhaupt keine Linien nachzuweisen. Dabei ist allerdings zu bemerken, daß die Chromverbindungen für die angewandten Strahlungen (es wurde sowohl mit Eisen- als mit Kupferstrahlung gearbeitet) sehr schlecht reflektieren, so daß dieses Ergebnis mit Vorsicht gedeutet werden muß. Bei höherer Temperatur traten im Röntgendiagramm die Linien des Cr₂O₃ auf.

Einige dieser Fälle lassen sich unter Annahme von Sauerstoff als vagabundierendem Bestandteil im Gitter erklären¹⁾ oder von festen Lösungen der verschiedenen Oxyde ineinander. Liegt aber eine stöchiometrische Verbindung vor, die überhaupt keine Röntgeninterferenzen liefert, dann müssen wir von einem amorphen Körper sprechen.

Aus der Tatsache, daß es nicht möglich ist, von einer Verbindung Röntgeninterferenzen zu erhalten, dürfen wir aber keineswegs den Schluß ziehen, daß die Verbindung nicht existiert, denn wir wissen von vornherein nichts darüber, ob die Verbindung vielleicht in amorphem Zustand existenzfähig ist. Es darf in diesem Zusammenhang daran erinnert werden, daß eine Reihe von kristallisationsfähigen Metalloxyden auch in amorphem Zustand dargestellt werden können, und durch „Verglimmen“ in den kristallisierten Zustand übergeführt werden können.²⁾ Hier haben wir es also ebenfalls mit stöchiometrischen Verbindungen zu tun, die keine Röntgeninterferenzen geben, oder anders ausgedrückt, nicht in kristallinem

¹⁾ Vgl. dazu F. HÜTTIG, sowie V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN, Videnskapetselskapets Skrifter Oslo I, 1923, Nr. 2, über die Uranoxyde. Vgl. auch L. A. WELS u. O. BAUDISCH, *Phil. Mag.* 50 (1925), 399, über die unter bestimmten Verhältnissen auftretenden feinbaulichen Verhältnisse bei der Umwandlung von Fe₃O₄ in Fe₂O₃.

²⁾ Vgl. dazu z. B. J. BÖHM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1925), 217, sowie die einschlägige Arbeit von L. WÖHLER, *Koll.-Ztschr.* 38 (1926), 97. Ein von mir dargestelltes amorphes Titandioxyd ergab nach dem Verglimmen die Anatasmodifikation des TiO₂, die somit zum ersten Male künstlich dargestellt worden ist, vgl. dazu V. M. GOLDSCHMIDT, Skrifter utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo I, 1926, Nr. 1, S. 9, Note.

Zustand vorliegen. Hierher dürften auch die metamikten Minerale gezählt werden, die in einem bei höherer Temperatur instabilen, amorphen Zustand vorliegen, und durch Verglimmen in den kristallisierten Zustand übergeführt werden können.¹⁾

In allen diesen Fällen haben wir es aber mit Körpern zu tun, wo unter gewissen physikalischen Bedingungen die kristalline Phase die stabile ist; sie gehen ja unter Wärmeabgabe durch Verglimmen in die kristalline Phase über.

Bei den oben beschriebenen amorphen Oxyden ist es aber zweifelhaft, ob die kristalline Phase überhaupt stabil ist. Jedenfalls kann sie bei höherer Temperatur nicht dargestellt werden, wobei die chemische Instabilität dieser Körper dem weiteren Erhöhen der Temperatur ziemlich bald eine Grenze setzt. Bei tieferen Temperaturen, d. h. Temperaturen innerhalb des chemischen Stabilitätsgebietes, konnte durch langedauerndes Erhitzen bis jetzt noch keine Kristallisation bewirkt werden, was entweder auf die Instabilität der kristallinen Phase oder aber auf die zu geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei dem Übergang amorph \rightarrow kristallin beruhen kann.

Es ist bemerkenswert, daß wir derartige amorphe, nicht kristallisationsfähige Oxyde vorzugsweise bei den Metallen der achten Gruppe des periodischen Systems und in ihrer nächsten Nähe antreffen. (Gruppe der Eisen- und Platinmetalle und Gold.) Wahrscheinlich wird die weitere Forschung die Zahl der amorphen Oxyde noch bedeutend erhöhen.

¹⁾ Über den Übergang der ursprünglich kristallisierten Minerale in den metamikten Zustand vgl. man V. M. GOLDSCHMIDT, *Videnskapsselskapets Skrifter (Kria.) I*, 1924, Nr. 5, S. 51 ff. Es sei auch auf die einschlägigen Arbeiten von W. C. BRÖGGER, *Z. Krist.* 16 (1890); *Videnskapsselskapets Skrifter (Kria.) I*, 1906, Nr. 6, sowie auf die Arbeit von J. SCHETELIG, ebenda I, 1922, Nr. 1 und T. BARTH, *Norsk geol. Tidsskrift* 9 (1926), 23, hingewiesen.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1927.

Untersuchungen über das System $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$.

I. Mitteilung:

Reaktionen im festen Zustand zwischen Na_2CO_3 , BaCO_3 und SiO_2 .

Von H. F. KRAUSE und W. WEYL.

Mit 5 Figuren im Text.

Die Untersuchung von Reaktionen im festen Zustand ist erst in neuerer Zeit hauptsächlich durch Arbeiten aus der Schule von G. TAMMANN in Angriff genommen worden. Da die bei diesen Untersuchungen in erster Linie verwendete Methode der Aufnahmen von Erhitzungskurven bei den Umsetzungen von Kieselsäure mit Barium- und Natriumcarbonat versagt, wurde versucht durch isotherme Erhitzung von Gemischen der betreffenden Komponenten Einblick in den Reaktionsmechanismus solcher Umsetzungen zu gewinnen. Die Verwendung dieser Methode gewährt gegenüber derjenigen der Aufnahme von Erhitzungskurven den Vorteil, beliebige Stadien der fortschreitenden Reaktion zur Untersuchung bringen zu können.

A. Reaktionen zwischen BaCO_3 und SiO_2 .

I. W. COBB¹⁾ erhitzte Mischungen von CaCO_3 und SiO_2 bei Atmosphärendruck während je einer Stunde auf 500, 800, 1100 und 1400° und versuchte die Zusammensetzung des entstandenen Reaktionsproduktes durch Behandeln des erhitzten Gemenges mit verdünnter Salzsäure bzw. 5%iger Sodalösung zu ermitteln. Eine merkliche Reaktion beobachtete COBB erst bei 800°, also bei einer Temperatur, bei der die CO_2 -Abspaltung des Carbonats bereits vollständig war. Bei Mischungen, die SiO_2 -reicher als das Verhältnis 1 CaCO_3 : 1 SiO_2 waren, entsprach die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes nach Erhitzung auf niedrigere Temperaturen zunächst einem Verhältnis von etwa 2 CaO :1 SiO_2 , das nach Behandlung bei höheren Temperaturen weniger basisch (bis zum Verhältnis 1 CaO : SiO_2) wurde. Bei

¹⁾ I. W. COBB, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **29** (1910), 69, 250, 335, 399.

Mischungen mit mehr CaCO_3 als in dem Gemenge $1\text{CaCO}_3:1\text{SiO}_2$ blieb auch nach Erhitzung auf höhere Temperaturen eine Zusammensetzung des Reaktionsproduktes von etwa $2\text{CaO}:1\text{SiO}_2$ bestehen.

Bei den im folgenden beschriebenen Untersuchungen an BaCO_3 - SiO_2 -Gemengen wurden als Ausgangsmaterialien gefälltes, chemisch-reines Bariumcarbonat, bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, und feingemahlener, geglühter Quarzsand mit $99,25\text{ SiO}_2$ verwendet. Die Mischungen der Komponenten wurden durch Zusammenreiben in der Achatreibschale hergestellt. Um möglichst übereinstimmende Bedingungen bezüglich Korngröße und Mischungsgrad zu erhalten, wurden die einzelnen Proben gleicher Zusammensetzung einer Mischung entnommen, die in größerer Menge hergestellt war. Die Erhitzung der Proben wurde unter möglichst gleichmäßigen Bedingungen der Beschickungsmenge und Beschickungsdichte im Platintiegel in einem elektrischen Ofen vorgenommen; um definierte Verhältnisse für die Gasphase zu erhalten, wurden die Versuche im CO_2 -Strom ausgeführt. Bei dem großen Einfluß, den Korngröße, Mischungsgrad usw. auf Reaktionen im festen Zustand haben, lag die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte in verhältnismäßig weiten Grenzen.

Beim Erhitzen von Bariumcarbonat-Kieselsäuregemischen treten schon von 700° an infolge CO_2 -Abgabe deutliche Gewichtsverluste auf. Da die CO_2 -Abspaltung von reinem BaCO_3 in dem untersuchten Temperaturintervall von 700 — 1000° verschwindend kleine Werte hat, muß der beobachtete Gewichtsverlust auf Umsetzungen der beiden Komponenten beruhen. Bei gleich langer Erhitzungsdauer verschiedener Mischungen auf ansteigende Temperaturen setzt die Reaktion zwischen 700 und 750° stark ein (Tabelle 1, Fig. 1). Ein reaktionsbeschleunigender Einfluß des bei 810° liegenden Umwandlungspunktes von BaCO_3 ist aus diesen Kurven nicht zu erkennen.

Bei isothermer Erhitzung von BaCO_3 - SiO_2 -Gemischen erfolgt die CO_2 -Abspaltung annähernd proportional dem Logarithmus der Erhitzungsdauer (Tabelle 2, Fig. 2 zeigt als Beispiel die Isothermen des Gemisches $1\text{BaCO}_3:1\text{SiO}_2$ für drei Temperaturen). Wir finden mithin bei diesem System denselben Reaktionsverlauf, wie bei den von TAMMANN und Mitarbeitern¹⁾ näher untersuchten Umsetzungen zwischen kristallinen Pulvern. Es liegt bei den kieselsäurereichen Mischungen eine ausgesprochene Neigung zu vollständiger Aus-

¹⁾ G. TAMMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), 21—98.

Tabelle 1.

Abhängigkeit des CO_2 -Verlustes von der Erhitzungstemperatur bei konstanter Erhitzungsdauer.

Ursprüngl. Mischung	Erhitzungs-dauer Min.	Temp. °C	Gew. Verl. %	CO_2 -Verl. % d. Gesamt- CO_2	
1 BaCO_3 :1 SiO_2	100	465	0,28	1,67	Fig. 1, Kurve 1
		670	0,62	3,64	
		707	1,27	7,44	
		775	3,23	18,94	
		780	3,15	18,47	
		830	4,83	28,30	
		940	11,06	64,78	
		1040	14,76	86,40	
		1105	15,93	93,31	
2 BaCO_3 :1 SiO_2	60	1155	17,34	101,50	Fig. 1, Kurve 2
		700	0,45	2,23	
		750	0,86	5,61	
		890	4,79	24,79	
		995	7,73	39,96	
		1020	9,92	51,28	
3 BaCO_3 :1 SiO_2	60	1160	16,22	83,88	Fig. 1, Kurve 3
		740	0,80	3,95	
		875	3,71	18,34	
		945	5,66	27,98	
		980	6,51	32,18	

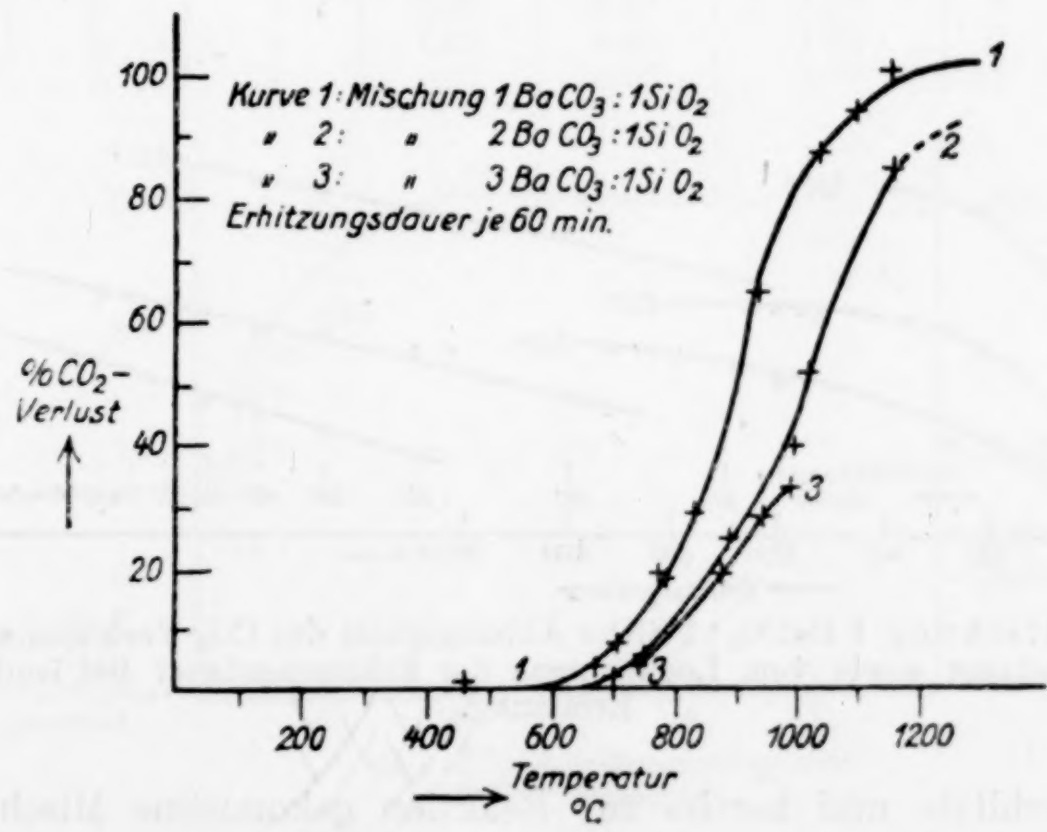


Fig. 1. Abhängigkeit des CO_2 -Verlustes von der Erhitzungstemperatur bei konstanter Erhitzungsdauer.

treibung der Carbonatkohlensäure vor; bei den sehr BaO -reichen Gemengen sind die Verhältnisse, wie weiter unten ausgeführt, andersartig.

Tabelle 2.

Mischung 1 BaCO₃:1 SiO₂: Abhängigkeit des CO₂-Verlustes von der Erhitzungsdauer bei isothermer Erhitzung.

Lfd. Nr.	Temp. °C	CO ₂ -Verl. % d. Gesamt- CO ₂	Erhitzungs- dauer Min.
1	750	10,15	70
2	750	18,75	265
3	750	30,78	580
4	750	33,24	670
5	750	35,62	795
6	750	37,25	915
1	850	31,31	125
2	850	36,96	215
3	850	40,11	275
4	850	41,53	345
5	850	43,67	515
6	850	44,08	545
7	850	44,84	590
8	850	45,48	650
9	850	45,69	780
1	950	28,65	10
2	950	46,24	40
3	950	58,65	85
4	950	63,51	220
5	950	67,01	385

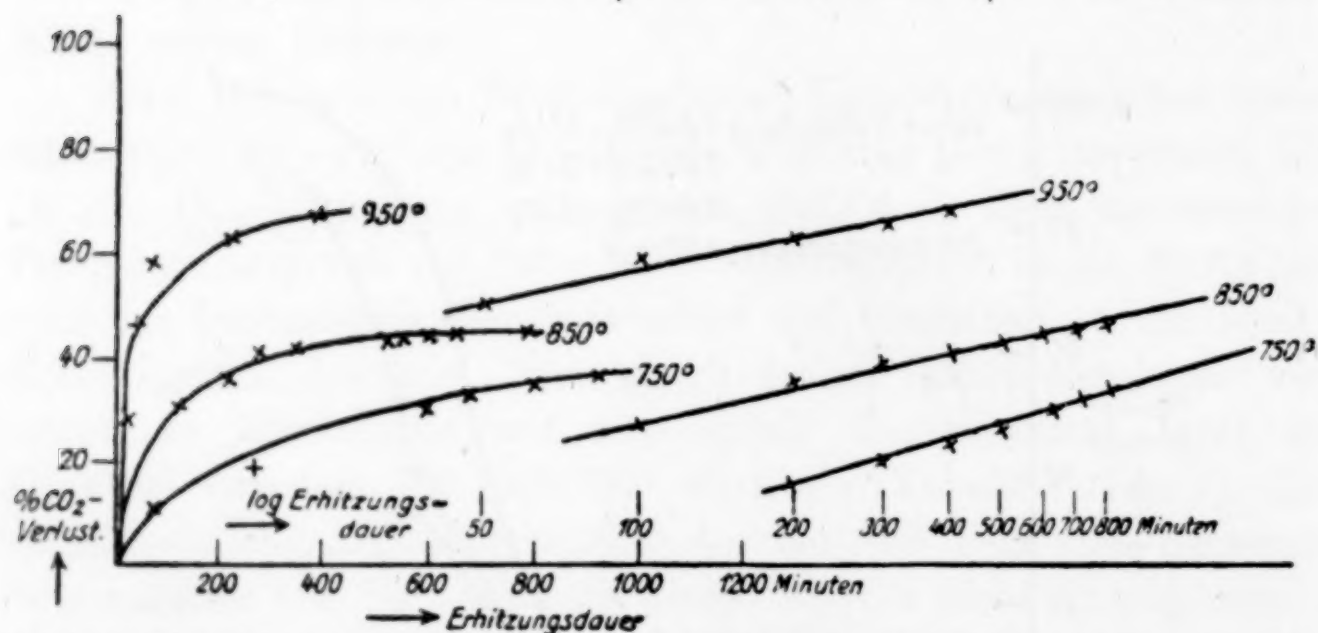


Fig. 2. Mischung 1 BaCO₃:1 SiO₂: Abhängigkeit des CO₂-Verlustes von der Erhitzungsdauer sowie vom Logarithmus der Erhitzungsdauer bei isothermer Erhitzung.

Vorerhitzte und bereits zur Reaktion gekommene Mischungen nahmen bei niedrigeren Temperaturen kein CO₂ auf; es konnte also in dem gebildeten Reaktionsprodukt kein freies Bariumoxyd vorliegen.

Zur Gewinnung eines Anhalts über die Zusammensetzung der entstandenen Umsetzungsprodukte wurde bei einer Reihe von Proben

die nach dem Salzsäureaufschluß in 5%iger Sodalösung löslich gewordene Kieselsäure bestimmt, nachdem festgestellt war, daß der entsprechend thermisch vorbehandelte Quarz unter den gleichen Bedingungen sich nicht merklich löste. Die löslich gewordene Kieselsäure entsprach mithin der Quarzmenge, die im Gemisch mit BaCO_3 reagiert hatte.

In Tabelle 3 sind die aus dem Gewichtsverlust und aus der SiO_2 -Bestimmung berechneten Mole BaO und SiO_2 , die sich umgesetzt

Tabelle 3.

Lauf. Nr.	In der ursprüngl. Mischung vorhan- dene Mole		In Reaktion getretene Mole		$\frac{\text{Mol reag. BaO}}{\text{Mol reag. SiO}_2}$	Thermische Behandlung
	BaCO_3	SiO_2	BaO	SiO_2		
1a	1	5	0,54	0,61	0,88	3 St. bei 840°
1b	1	5	0,59	0,92	0,65	6 „ 845
2a	1	3	0,68	0,71	0,95	7 „ 950
2b	1	3	0,94	0,74	1,27	15 „ 950
3a	1	2	0,64	0,68	0,95	10 „ 750
3b	1	2	0,95	0,66	1,44	8 „ 950
4a	1	1	0,65	0,33	1,95	1 „ 940
4b	1	1	1,00	0,65	1,55	1 „ 1050
5a	2	1	1,05	0,53	1,98	1 „ 880
5b	2	1	1,77	0,85	2,08	1 „ 1000
6a	5	1	0,95	0,53	1,78	3 „ 840
6b	5	1	1,21	0,65	1,88	6 „ 840
6c	5	1	1,97	0,99	1,99	11 „ 850

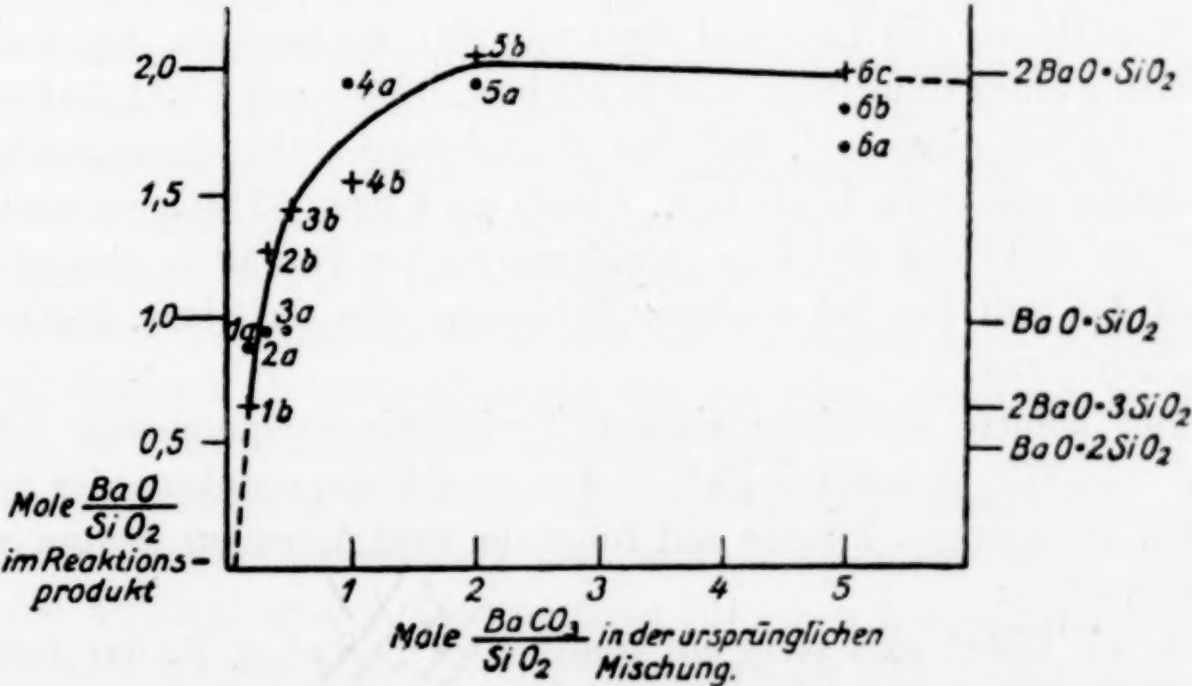


Fig. 3. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der ursprünglichen Mischung.

haben, zusammengestellt. Fig. 3 zeigt die Werte des Verhältnisses Mole reagiertes BaO :Mole reagiertes SiO_2 als Funktion des Verhält-

nisses Mole BaCO_3 :Mole SiO_2 , das in der jeweiligen ursprünglichen Mischung vorhanden war. Die Zahlen neben den einzelnen Punkten in Fig. 3 entsprechen den laufenden Nummern von Tabelle 3. Von jeder ursprünglichen Mischung wurden jeweils zwei thermisch verschieden behandelte Proben analysiert. Die eine Probe entsprach einer mittleren, die andere einer möglichst vollständigen CO_2 -Abspaltung. In Fig. 3 sind letztere durch Kreuze von den ersteren unterschieden. Nur von Mischung 6 sind 3 Werte wiedergegeben.

Die in Fig. 3 eingezeichnete Kurve verbindet die darstellenden Punkte der Proben größten Kohlensäureverlustes; sie strebt für die BaO-reichen Mischungen einem Grenzwert zu, der einem Verhältnis der in Reaktion getretenen Komponenten von $2\text{BaO}:1\text{SiO}_2$ entspricht, was aus Fig. 3 unmittelbar folgt. Die kieselsäurereicheren Proben (von 1:5 bis 1:1 BaO:SiO₂) lassen mit zunehmendem SiO₂-Gehalt der ursprünglichen Mischung ein Anwachsen der umgesetzten Kieselsäuremengen erkennen; im Gegensatz zu den BaO-reicheren Gemengen (von $2\text{BaO}:1\text{SiO}_2$ ab) entsprechen die umgesetzten Mole der beiden Komponenten in den SiO₂-reichen Mischungen keinen stöchiometrischen Verhältnissen. Aus Fig. 3 folgt, daß mit wachsendem SiO₂-Gehalt der Mischungen bei ähnlicher thermischer Behandlung eine bestimmte Menge BaCO_3 einen zunehmenden Überschuß an Quarz aufzuschließen vermag.

TAMMANN und CALSING (l. c.) haben analoge Erscheinungen bei den Reaktionen von CaO und MgO mit SiO₂ beobachtet. Bei kurzer Erhitzung eines Gemisches von 2CaO bzw. 2MgO mit 1SiO_2 auf etwa 1000° stellten diese fest, daß das Reaktionsprodukt einem molaren Verhältnis von etwa 1CaO bzw. 3MgO zu 4 bzw. 57 SiO₂ entsprach; auch hier hatte sich also kein stöchiometrisches Verhältnis eingestellt, wie es der Fall war bei analoger Erhitzung von CaO bzw. MgO mit TiO₂, ZrO₂ usw.

Der keinem stöchiometrischen Verhältnis entsprechende Überschuß von SiO₂ gegenüber BaO in den Reaktionsprodukten der SiO₂-reichen Mischungen könnte auf folgende zwei Arten zu deuten versucht werden:

1. es bildet sich stets ein bestimmtes Silicat, z. B. das Orthosilicat; dieses vermag jedoch auf nicht näher zu bestimmende Weise einen Überschuß von SiO₂ aufzunehmen; oder

2. durch Annahme des Bestrebens nach ausschließlicher Bildung von Bariumorthosilicat; das nicht stöchiometrische Verhältnis der Umsetzungsprodukte bei den kieselsäurereicheren Mischungen könnte

dann als Folge eines Kompromisses zwischen dieser Tendenz und einer durch die statistische Körnerverteilung erzwungenen Bildung kieselsäurereicherer Silicate gedeutet werden. In dem von P. ESKOLA¹⁾ untersuchten System BaO-SiO_2 treten außer dem Ortho- und Metasilicat noch die Verbindungen $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ und $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ auf. (Noch SiO_2 -reichere Mischungen als $\text{BaCO}_3:5\text{SiO}_2$ wurden von dem Verfasser nicht untersucht, da zu deren Untersuchung die Genauigkeit der verwendeten analytischen Methode nicht ausreicht.) Für letztere Deutung würde sprechen, daß das Verhältnis von $\text{BaO}:\text{SiO}_2$ in den Reaktionsprodukten mit wachsender Umsetzung sich nicht bei allen Mischungsverhältnissen in derselben Richtung ändert. Bei dem ursprünglichen Gemenge $1\text{BaCO}_3:1\text{SiO}_2$ haben bei mittlerer CO_2 -Abspaltung BaO und SiO_2 miteinander im Verhältnis $2\text{BaO}:1\text{SiO}_2$ reagiert; bei 100%igem CO_2 -Verlust dagegen liegt die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in der Mitte zwischen $2\text{BaO}:\text{SiO}_2$ und $\text{BaO}:\text{SiO}_2$. In diesem Falle also tritt möglicherweise mit steigender CO_2 -Abspaltung der Einfluß der statistischen Verteilung in den Vordergrund. Bei den ursprünglichen Mischungen $1:2$ und $1:3\text{BaCO}_3:\text{SiO}_2$ wird dagegen mit wachsendem CO_2 -Verlust das Reaktionsprodukt BaO -reicher. Ob bei Beginn der Reaktion die Tendenz zur Orthosilicatbildung oder diejenige zur Bildung eines der ursprünglichen Mischungszusammensetzungen ähnlicheren Silicats vorherrscht, darüber würde die statistische Körnerverteilung entscheiden. Nach diesem Deutungsversuch würde das Reaktionsprodukt, dessen Bruttozusammensetzung ermittelt wurde, aus einem Gemisch verschiedener Bariumsilicate bestehen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß beim Erhitzen von Gemengen aus kristallisiertem Bariumorthosilicat und Bariumcarbonat kein CO_2 mehr ausgetrieben wird; Mischungen von kristallisiertem Bariummetasilicat und BaCO_3 zeigen beim Erhitzen auf 900° dagegen Gewichtsabnahme, die auf eine, allerdings träge, Reaktion zu Bariumorthosilicat schließen läßt.

Die Identifizierung der durch die Reaktionen im festen Zustand gebildeten Umsetzungsprodukte auf mikroskopischem Wege und damit die Möglichkeit der Entscheidung für einen bestimmten Deutungsversuch des Reaktionsmechanismus, erwies sich leider infolge der außerordentlichen Feinheit der Teilchen vorläufig als nicht möglich. Ebenfalls gab die röntgenographische Untersuchung nach der Pulvermethode keine Aufschlüsse über die in den reagierten Gemengen gebildeten Verbindungen.

¹⁾ P. ESKOLA, *Amer. Journ. Sci.* 4 (1923), 331—375.

B. Reaktionen zwischen Na_2CO_3 , BaCO_3 und SiO_2 .

Bei der Untersuchung dieser ternären Mischungen wurde wasserfreies Natriumcarbonat (pro anal. E. MERCK) benutzt, im übrigen dieselben Ausgangsmaterialien wie bei den vorigen Versuchen. Die Versuche wurden im folgenden so ausgeführt, daß die Substanz im Platinschiffchen eingewogen und im wagerechten Röhrenofen unter Durchleiten von trockener Kohlensäure erhitzt wurde. Es wurde streng darauf geachtet, daß bei zu vergleichenden Versuchen die nämlichen Bedingungen eingehalten wurden, da geringe Veränderungen leicht andere Reaktionsbedingungen nach sich ziehen.

Die Übersicht über die Reaktionen der drei Komponenten wird wesentlich erleichtert, wenn man zwischen kieselsäureärmeren und -reicheren Mischungen unterscheidet. Sieht man die dem Metasilicat entsprechende Mischung als die normale an, so ergibt sich, daß diese ebenso wie alle kieselsäurereicheren Mischungen die Tendenz zeigt, bis zur völligen Abspaltung aller Kohlensäure zu reagieren. Während zwischen reinem Bariumcarbonat und Quarz die Reaktion erst oberhalb 700° merklich wird, konnte bei Zusatz von Natriumcarbonat schon von etwa 400° an Kohlensäureabspaltung beobachtet werden. Interessant ist, daß diese Temperatur mit dem Beginn der erhöhten Rekristallisation des Na_2CO_3 übereinstimmt.¹⁾ In Tabelle 4 und Fig. 4 ist der Kohlensäureverlust in Prozenten der Gesamtkohlensäure bei gleicher Erhitzungsdauer als Temperaturfunktion wiedergegeben für die Mischung $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3\text{-}2\text{SiO}_2$.

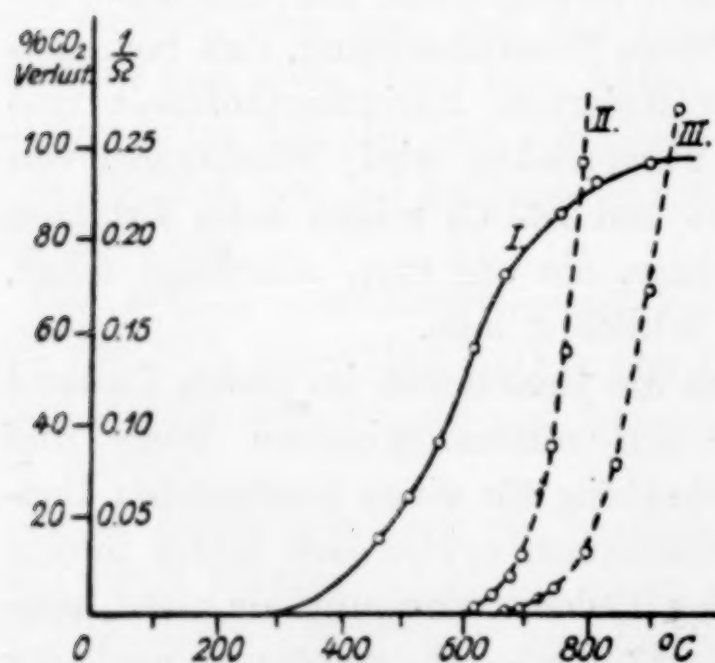


Fig. 4.

Tabelle 4.

t°	CO_2 -Verlust
460	14,5%
520	25,3
560	36,9
615	56,1
665	73,9
745	83,8
815	94,3
900	96,4

¹⁾ Berechnet nach der Gleichung: Rekr. Temp. = $0,57 \cdot T_d$. (E. KORDES, Dissertation Göttingen, 1925).

Um zu entscheiden, ob in den vorliegenden Fällen sich die Reaktion lediglich zwischen festen Körpern abspielt, oder ob eutektische Schmelzen auftreten, wurde die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Gemenges mit steigender Temperatur gemessen.¹⁾ Durch Pressen wurde eine Pastille aus der Mischung hergestellt, diese zwischen Kohleelektroden im senkrechten Röhrenofen erhitzt und der Widerstand nach der Methode von KOHLRAUSCH bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Fig. 4 wiedergegeben (gestrichelte Kurven), und zwar gibt die Kurve II die Leitfähigkeit einer Na_2CO_3 - BaCO_3 -Pastille, und Kurve III die einer Na_2CO_3 - BaCO_3 - 2SiO_2 -Mischung wieder. Die Leitfähigkeitsmessungen zeigten somit einwandfrei, daß eine erhöhte Leitfähigkeit erst etwa 200° oberhalb des Reaktionsbeginnes einsetzt. Bei Beginn der Reaktion hatte also noch kein eutektisches Schmelzen stattgefunden.

Eingehender untersucht wurde die Kohlensäureabspaltung bei den Mischungen Na_2CO_3 - BaCO_3 - 2SiO_2 und Na_2CO_3 - BaCO_3 - 6SiO_2 ; letztere Mischung hat technisch ein gewisses Interesse, da sie der Zusammensetzung eines Normalglases nach der BENRATH'schen Formel entspricht. Andere Mischungen wurden ebenfalls untersucht, ergaben jedoch nichts prinzipiell Neues.

Bei isothermer Erhitzung wurde entsprechend dem System BaCO_3 - SiO_2 auch bei den Mischungen mit Na_2CO_3 festgestellt, daß der Kohlensäureverlust etwa proportional dem Logarithmus der Erhitzungsdauer zunimmt. Tabelle 5 und Fig. 5 enthalten die Zusammenstellung der gefundenen Werte für die oben erwähnte Mischung Na_2CO_3 - BaCO_3 - 2SiO_2 für zwei verschiedene Temperaturen. Der Kohlensäureverlust ist angegeben in Prozenten des gesamten Kohlensäuregehaltes der ursprünglichen Mischung. Für die Versuchsreihe bei 700° (Kurve II) ist in Fig. 5 der Kohlensäureverlust außerdem als Funktion des Logarithmus der Zeit dargestellt (Kurve IIa).

Aus den Isothermen relativ kieselsäurereicher Mischungen geht deutlich die Tendenz zum völligen Austreiben der Kohlensäure hervor. Einen ganz analogen Verlauf der Isothermen zeigt die noch kieselsäurereichere Mischung 1:1:6, auf die somit hier nicht näher eingegangen wird.

Verringert man den Kieselsäuregehalt der Mischung, so ist die Kieselsäure schon bei einer Mischung 1:1:1 entsprechend einem Orthosilicat nicht mehr imstande, alle Kohlensäure auszutreiben. Kurve VI,

¹⁾ G. TAMMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), 21—98.

Tabelle 5 (zu Fig. 5).

Mischung: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3\text{-2SiO}_2$.			
$t = 950^\circ$ (Kurve I) Zeit in Stunden	CO_2 -Verlust	$t = 700^\circ$ (Kurve II) Zeit in Stunden	CO_2 -Verlust
1	56,2	1	44,0
2	79,6	2	69,6
3	88,2	3	79,6
4	96,3	4	84,2
5	98,1	5	89,3
6	98,9	6	91,0
7	99,4	7	92,0
8	99,8	8	94,0
9	100,0	9	97,5
10	100,0	10	98,9

Mischung: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3\text{-SiO}_2$ $t = 880^\circ$ (Kurve VI)			
2	48,6		
4	72,3		
6	80,9		
8	97,4		
10	97,8		

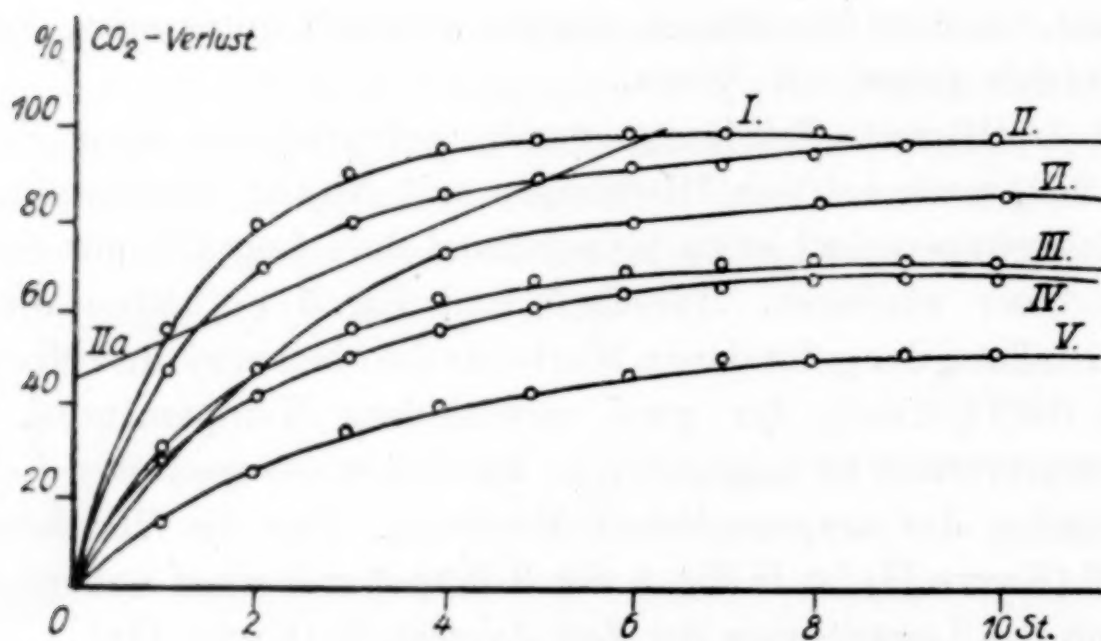


Fig. 5.

Fig. 5, zeigt eine ähnliche Form, nähert sich aber nicht mehr einem Umsatz von 100%, sondern einem niedrigeren Wert. Wir finden mithin bei den ternären Mischungen von Quarz, Barium- und Natriumcarbonat in dieser Hinsicht ähnliche Verhältnisse wie in dem oben behandelten System $\text{BaCO}_3\text{-SiO}_2$, wo bei den bariumcarbonatreichen Mischungen die Kieselsäure im Reaktionsprodukt nicht mehr als die doppelte Menge Bariumoxyd gebunden enthielt, entsprechend dem Mengenverhältnis eines Orthosilicats. Bei den Gemengen mit Natriumcarbonat konnten die Reaktionsprodukte leider nicht analytisch

untersucht werden, weil eine Berührung mit Wasser weitere Reaktionen hervorrufen würde. Eine mikroskopische Untersuchung war hier ebenfalls nicht möglich wegen der Feinheit des Reaktionsproduktes. Man mußte sich daher bei diesen Mischungen auf die Verfolgung des Kohlensäureverlustes beschränken.

Bisher wurden in allen Mischungen die freien Bestandteile Na_2CO_3 , BaCO_3 und SiO_2 miteinander erhitzt. Läßt man zuerst Kieselsäure mit nur einem der Carbonate im Verhältnis 1:1 bis zur völligen Kohlensäure austreibung reagieren und erhitzt dieses Reaktionsprodukt nach weiterem Zusatz von einem Mol eines Carbonats von neuem, so beobachtet man weitere Kohlensäureabspaltung. Die Reaktion führt jedoch in diesen Fällen ebenso wie bei kieselsäureärmeren Mischungen der drei freien Bestandteile nicht mehr zu einer völligen Kohlensäure austreibung. In Fig. 5 sind die Isothermen solcher Gemenge angegeben, und zwar kennzeichnet Kurve III die Verhältnisse im System $(\text{Na}_2\text{O})(\text{SiO}_2) + \text{BaCO}_3$, Kurve IV das System $(\text{BaO})(\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{CO}_3$, und Kurve V das System $(\text{BaO})(\text{SiO}_2) + \text{BaCO}_3$. Die angewandte Bezeichnungsweise soll bedeuten, daß über die chemischen Verbindungen des bereits reagierten Anteils nichts ausgesagt wird.

Tabelle 6.
Isothermen bei 950°.

$(\text{Na}_2\text{O})(\text{SiO}_2) + \text{BaCO}_3$		$(\text{BaO})(\text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{CO}_3$		$(\text{BaO})(\text{SiO}_2) + \text{BaCO}_2$	
Zeit in Stunden	CO_2 -Verlust	Zeit in Stunden	CO_2 -Verlust	Zeit in Stunden	CO_2 -Verlust
1	31,5	1	28,6	1	17,2
2	48,2	2	42,0	2	26,3
3	57,0	3	50,2	3	34,5
4	62,0	4	56,3	4	39,7
5	68,5	5	60,7	5	43,4
6	69,1	6	64,9	6	47,8
7	71,3	7	65,2	7	50,2
8	71,8	8	66,8	8	50,9
9	72,4	9	68,7	9	51,2
10	72,5	10	68,9	10	51,3

Zusammenfassung.

Es wurde die Reaktionsfähigkeit von Quarzpulver mit Bariumcarbonat ohne und mit Zusatz von Natriumcarbonat vor Beginn des Schmelzens der Mischung untersucht. Die Kohlensäureabspaltung von Bariumcarbonat-Quarzmischungen setzt im Kohlensäurestrom bei etwa 700° merklich ein. Das Reaktionsprodukt enthält in den

bariumcarbonatreichen Mischungen $\text{BaO}:\text{SiO}_2$ wie 2:1. In den kieselsäurereichen Mischungen vermag das Bariumcarbonat mehr SiO_2 in lösliche Form überzuführen, als dem Verhältnis 1:1 entspricht. Ein Zusatz von Natriumcarbonat erniedrigt die Temperatur der beginnenden merklichen Kohlensäureabspaltung auf etwa 400°.

Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes ist abhängig von der Zusammensetzung der Mischung.

Es ist sowohl die isotherme Umsetzung, als auch der Einfluß der Temperatur auf die Reaktion näher untersucht worden.

Dem Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Silicatforschung, Herrn Prof. Dr. W. EITEL, auf dessen Veranlassung diese Untersuchungen ausgeführt wurden, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus für das rege Interesse, das er unserer Arbeit entgegenbrachte. Ebenso danken wir Herrn Dr. E. KORDES bestens für seine zahlreichen Ratschläge und die stets gewährte Unterstützung.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1927.

Aktivität und Temperatur bei Nickelkatalysatoren. I.

Von FRITZ THORÉN.

Mit 11 Figuren im Text.

Um ein einigermaßen allgemeines Bild von der Temperaturabhängigkeit der Aktivität zu erhalten, untersuchte ich eine Anzahl von in verschiedener Weise erhaltenen Nickelkatalysatoren, indem ich die Fähigkeit eines und desselben Katalysators studierte, während gleichmäßiger Temperatursteigerung folgende Reaktionen in der hier genannten Reihenfolge zu beschleunigen:

1. Äthylen + Wasserstoff \longrightarrow Äthan.
2. Benzol + „ \longrightarrow Cyclohexan.
3. Sauerstoff + „ \longrightarrow Wasser.

Außerdem untersuchte ich eine Anzahl Katalysatoren ausschließlich bei der Wassersynthese. Bei jeder der obigen Reaktionen dürften teilweise verschiedene Eigenschaften des Katalysators in Anspruch genommen werden.¹⁾

Die Arbeitsweise ist folgende: Die Reaktionsgase befinden sich in einem geschlossenen Gefäß, das den Katalysator enthält und mit einem Manometer in Verbindung steht. Das Gefäß wird mit so gleichmäßiger Geschwindigkeit wie möglich erhitzt und die Temperatur mit dem dazu gehörigen Druck in gleichen Zwischenräumen beobachtet. Mit großer Genauigkeit lassen sich natürlich die momentanen Reaktionsgeschwindigkeiten auf diese Weise nicht bestimmen. Aber die Temperaturen, bei denen eine rasch erfolgende Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt, lassen sich gut konstatieren. Es ist notwendig, eine rasch ausführbare Untersuchungsmethode wie diese zu verwenden, um das Studium einer großen Zahl von Katalysatoren zu ermöglichen. Die Apparatur war folgendermaßen beschaffen (Fig. 1).

¹⁾ Nach SABATIER verläuft Reaktion 2 ohne Nebenreaktionen unter 190° („Die Katalyse in der org. Chem.“, 1914).

Der Katalysator *K* befindet sich am Boden des Reaktionsgefäßes *A*, welches in das Luftbad *B* eingeschlossen ist. Das Gefäß *A* besteht aus Jenenser Glas, es faßt 25 cm³, und sein capillares Zuleitungsrohr ist mittels der Gummiverbindung *N* mit dem Dreiwegehahn *E* und dem Quecksilbermanometer *C* verbunden. Dieser hat ein capillares Rohr, so daß das Reaktionsvolumen während der Messung als konstant gelten kann. Das Quecksilberthermometer *T* soll, wie angenommen werde, die Temperatur des Katalysators anzeigen. Das zweite Zuleitungsrohr des Gefäßes *A* ist mit dem

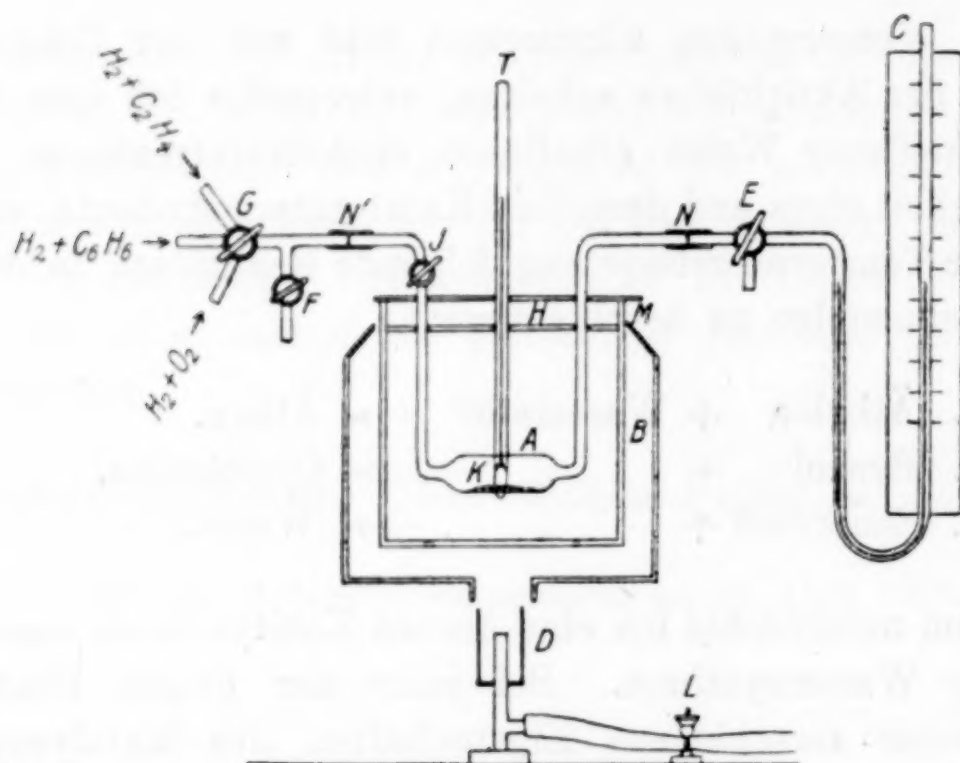


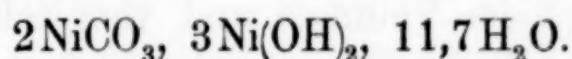
Fig. 1.

Hahn *J* versehen und bei *N'* an den Hahn *F* und den Vierwegehahn *G* angeschlossen, durch den die betreffenden Reaktionsgase in das Gefäß *A* eingeleitet werden. Sämtliche Hahnküken waren un-
eingefettet. In *A* wird die betreffende Nickelverbindung, z. B. Carbonat, eingeführt und unter Erhitzung von *B* auf die gewünschte Temperatur mittels Wasserstoffs reduziert, welcher durch *F* eintritt und bei *E* wieder ausströmt. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch hergestellt und sorgfältig gereinigt. Es erwies sich als notwendig, das Nickel in der angegebenen Weise durch Reduktion im gleichen Gefäß zu erzeugen, in welchem die Aktivitätsversuche stattfanden, und es während der Zwischenzeiten darin in einer Wasserstoffatmosphäre aufzubewahren. Andernfalls vergiftete die Laboratoriumsluft den Katalysator sehr schnell. Im allgemeinen verwendete ich keine Stützsubstanz für den Katalysator, weil ich die Einführung eines unbekannten Faktors vermeiden wollte. Eine Stützsubstanz

kann nämlich möglicherweise die katalytischen Eigenschaften des reinen Nickels höchst wesentlich modifizieren, und zwar entweder selbst oder infolge von Verunreinigungen, die sehr schwer zu entfernen sind. Die Ausgangsmaterialien waren folgende: Nickeloxyd; Nickelhydroxyd + Aluminiumhydroxyd nach ZELINSKY miteinander vermischt¹⁾; basisches Nickelcarbonat „B“; Nickelcarbonat (SCHUCHARDT chem. rein). Das Nickeloxyd wurde durch Glühen des Nitrates (KAHLBAUM's kobaltfreies) während einer Stunde bei etwa 500° hergestellt. Das basische Nickelcarbonat „B“ wurde folgendermaßen erzeugt: Eine 0,5-normale Lösung von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ wurde in der Wärme mit Na_2CO_3 (ln) gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit 4 Liter kochenden Wassers gewaschen. Zwischendurch wurde er ausgekocht und dekantiert. Schließlich wurde er 4 Stunden lang bei 90° getrocknet und fein gepulvert. Die Analyse von „B“ ergab:

Verlust beim Trocknen (110°).	. . .	26,0 %
„ „ Glühen.	. . .	22,5 %
Ni	40,6 %
CO_2	12,1 %

Entsprechend:



Von dem Ausgangsmaterial wurde so viel verwendet, daß es 0,3 oder 0,2 Gramm Nickel entsprach. Reduktionsdauer und Temperatur wurden bei den verschiedenen Versuchen variiert. Die Aktivitätsuntersuchungen wurden im allgemeinen folgendermaßen ausgeführt: Nach Erkalten des durch Reduktion gewonnenen Katalysators im Wasserstoffstrom wurde der Hahn *G* umgestellt, so daß etwa 1 Liter einer Mischung aus 1 Volumen Äthylen + 1 Volumen Wasserstoff durch *A* hindurchströmte. Dann wurde *J* geschlossen und *E* so umgestellt, daß *A* nur mit dem Manometer in Verbindung stand. Druck und Temperatur wurden beobachtet und *B* in der Weise erhitzt, daß die Temperatursteigerung in jeder Minute so konstant wie möglich war, was mittels einer Stoppuhr kontrolliert wurde. Die Reaktion wurde verfolgt, bis ein Umsatz von 50—100 % stattgefunden hatte. Sobald *A* erkaltet war, begann im allgemeinen sofort die nächste Messung. Die Hähne wurden umgestellt und *A* etwa 20 Minuten lang mit Wasserstoff durchspült, der mit Benzol gesättigt worden war, indem er langsam durch reines, thiophenfreies

¹⁾ Ber. 57 (1924), 667.

Benzol (KAHLBAUM's für Molekulargewichtsbestimmungen) hindurchströmte. Dieses befand sich dabei in einer Waschflasche mit Schlangenrohr, die mittels Wasserbads auf $+ 20^{\circ} \text{C} \pm 0,5^{\circ}$ gehalten wurde. Der Druck gesättigten Benzoldampfes beträgt 75 mm Hg bei 20° , was also der Partialdruck des Benzols ist. Nachdem die Aktivitätsmessung mit Benzolwasserstoff abgeschlossen und das System erkaltet war, wurden die Hähne umgestellt und *A* nunmehr 20 Minuten lang mit Knallgas durchspült, worauf die Messungen mit diesem Gas in der beschriebenen Weise stattfanden. Das Knallgas wurde elektrolytisch aus 40% KOH unter Verwendung von Nickelblechelektroden dargestellt. Die Knallgaskatalyse wurde bei diesen Aktivitätsmessungen zuletzt vorgenommen, damit die etwa dabei entstehende Oxydationsvergiftung nicht die übrigen Bestimmungen beeinflussen könnte. Zur Feststellung, wie sich die Aktivität während der Wirksamkeit des Katalysators bei einer und derselben Reaktion verändert, fanden wiederholte Messungen mit gleicher Gasmischung in obiger Weise statt. Das Äthylen wurde aus Äthylalkohol und konzentrierter Phosphorsäure nach GATTERMANN¹⁾ dargestellt, auf 0° abgekühlt, mit verdünnter Natronlauge gewaschen und über Wasser aufbewahrt. Es wurde mit dem gereinigten Wasserstoff in gleichem Volumen und vom selben Druck in einem graduierten Mischzylinder vermengt. Und zwar wurde diese Gasmischung unmittelbar vor der Verwendung über gesättigter alkalischer Salzlösung in Ordnung gemacht. Bevor sie das Gefäß *A* durchströmte, wurde sie durch eine Schicht Natronkalk, eine Schicht Chlorcalcium und einen Wattepfropfen hindurchgeleitet, so daß sie also vor dem Eintritt in *A* gründlich von Kohlensäure und Feuchtigkeit befreit worden sein dürfte.

Zwischen den Versuchen mit verschiedenen Katalysatoren wurde *A* mit warmer konzentrierter Salpetersäure gereinigt und mit Alkohol getrocknet. Wenn Temperaturen unter 0° zur Verwendung kamen, wurde *B* mit Kohlensäureschnee abgekühlt und die Messung ausgeführt, nachdem dieser verdunstet war.

Die momentanen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden folgendermaßen berechnet. Unter der Reaktionsgeschwindigkeit *V* bei der absoluten Temperatur *T* ist hier die Anzahl der bei dieser Temperatur pro Sekunde und Kubikzentimeter gebildeten Mole Reaktionsprodukt zu verstehen. Da angenommen wird, daß

¹⁾ Praxis d. organ. Chem., 14. Aufl., 1919.

keine Nebenreaktionen, wie z. B. zwischen dem Katalysator und den Gasen, in größerem Umfange vorkommen, als daß sie vernachlässigt werden können, so erhält man V durch folgende Überlegung.

Zur Zeit t Sekunden nach Beginn der Messung ist die Temperatur T^0 , der Druck p mm Hg, und zu diesem Zeitpunkt enthält das Reaktionsgefäß, dessen Rauminhalt v cm³ beträgt, x Mole Gas, wovon y Mole aus dem bei der Reaktion gebildeten Gas bestehen. Da sämtliche vorkommenden Reaktionen unter Verringerung der Molekühlzahl verlaufen, ist

$$dy = -a dx. \quad (1)$$

Wobei für Äthylen + Wasserstoff $a = 1$,
 „ Benzol + „ $a = 1/3$,
 „ Sauerstoff + „ $a = 2$ ist.

Nach der Definition ist

$$V = 1/v \cdot dy/dt. \quad (2)$$

Nun wird angenommen, daß

$$\left. \begin{aligned} p \cdot v &= x \cdot R \cdot T \\ x &= p \cdot v / (R \cdot T) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Ferner

$$T = T_0 + bt, \quad (4)$$

worin $dT/dt = b$, das als konstant für jeden Versuch angenommen wird, und T_0 die Temperatur bei $t = 0$, wenn der Druck $= p_0$ ist.

Durch Differenzieren von (3) erhält man:

$$dx/dt = -p \cdot v / R \cdot 1/T^2 \cdot dT/dt + v / (R \cdot T) \cdot dp/dT \cdot dT/dt. \quad (5)$$

Unter Verwendung von (4) erhält man:

$$dx/dt = - (b \cdot p \cdot v) / R \cdot 1/T^2 + b \cdot v / (R \cdot T) \cdot dp/dT. \quad (6)$$

Durch Verwendung von (1) erhält man:

$$-1/a \cdot dy/dt = -b \cdot v / R \cdot p / T^2 + b \cdot v / R \cdot 1/T \cdot dp/dT. \quad (7)$$

Schließlich:

$$\underline{V = (a \cdot b) / R \cdot 1/T \cdot (p/T - dp/dT)}. \quad (8)$$

Der numerische Wert von R wird bei den angewandten Einheiten $6,237 \cdot 10^4$. Da b bei den Versuchen in Grad/Min. angegeben

wird, muß man die in den Diagrammen dargestellten Werte für V durch $60 \cdot 6,237 \cdot 10^4$ dividieren, um die Reaktionsgeschwindigkeit in Molen/sec·cm³ zu erhalten.

dp/dT wurde berechnet, indem die approximative Annahme gemacht wurde, daß p innerhalb eines Intervalls von 1—10 Graden zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bestimmungspunkten linear verläuft; der so berechnete Wert für dp/dT wird dem Mittelpunkt des Intervalls zugeteilt, p/T wird für einige T -Werte berechnet und dazwischen graphisch interpoliert.

14 verschiedene Nickelkatalysatoren wurden untersucht. P und V wurden in Diagrammen als Funktion von T dargestellt. Der Raum gestattet nicht, sämtliche Diagramme hier wiederzugeben, es werden daher zur Veranschaulichung nur ein paar besonders typische ausgewählt und die für die Katalysatoren charakteristischen Daten in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Für die Diagramme gilt folgendes:

Der angegebene Druck ist $P = p - p_0$. Eine Einheit der Ordinate entspricht für P : 1 mm Hg; für V : $2,7 \cdot 10^{-7}$ Mol/sec·cm³. Die Temperatur ist an der Abszisse in Celsiusgraden angegeben.

Die Aktivität der Katalysatoren Nr. 1 und 2 wurde nur bei der Wassersynthese, die von Nr. 3 bei Wassersynthese und Äthylenhydrierung, die von Nr. 4 nur bei der Äthylenhydrierung untersucht.

Katalysator Nr. 5.

Aus basischem Ni-Carbonat „B“. Kat.-Menge 0,20 g. Reduktionstemperatur 245—255°. Reduktionsdauer 2 Stunden.

Aktivität bei der Äthylenhydrierung.

Versuchsdauer 24 Min. $b = 3,8$ Grad/Min. $P_0 = 763,9$ mm.

Bei 110° hatte die Umsetzung 10% erreicht, bei 112° 48%.

$T-273$	22	26	30	35	40	45	50	55	60	65
P	0,0	15,0	28,0	42,0	50,0	62,0	70,0	75,0	90,0	102,0
$T-273$	70	75	80	85	91	100	105	110	111	112
P	112,0	113,0	123,0	133,0	142,6	154,0	158,0	159,0	162,0	0,0

Bei 111° setzt eine kräftige Katalyse ein. Bei Temperaturerhöhung um 1° steigt V etwa 800mal. Bei 43° und 61° wird dV/dT sehr groß; bei letzterer Temperatur ändert es sogar sein

Vorzeichen, ebenso bei 81°. Bei 100° beginnt dV/dT stärker zu wachsen. Bei allen diesen Temperaturen steigt also die Aktivität stark (Fig. 2). Dieses ist unter sämtlichen Reaktionsversuchen der einzige Fall, wo eine ausgeprägte Geschwindigkeitszunahme im Intervall 105—115° einsetzte.

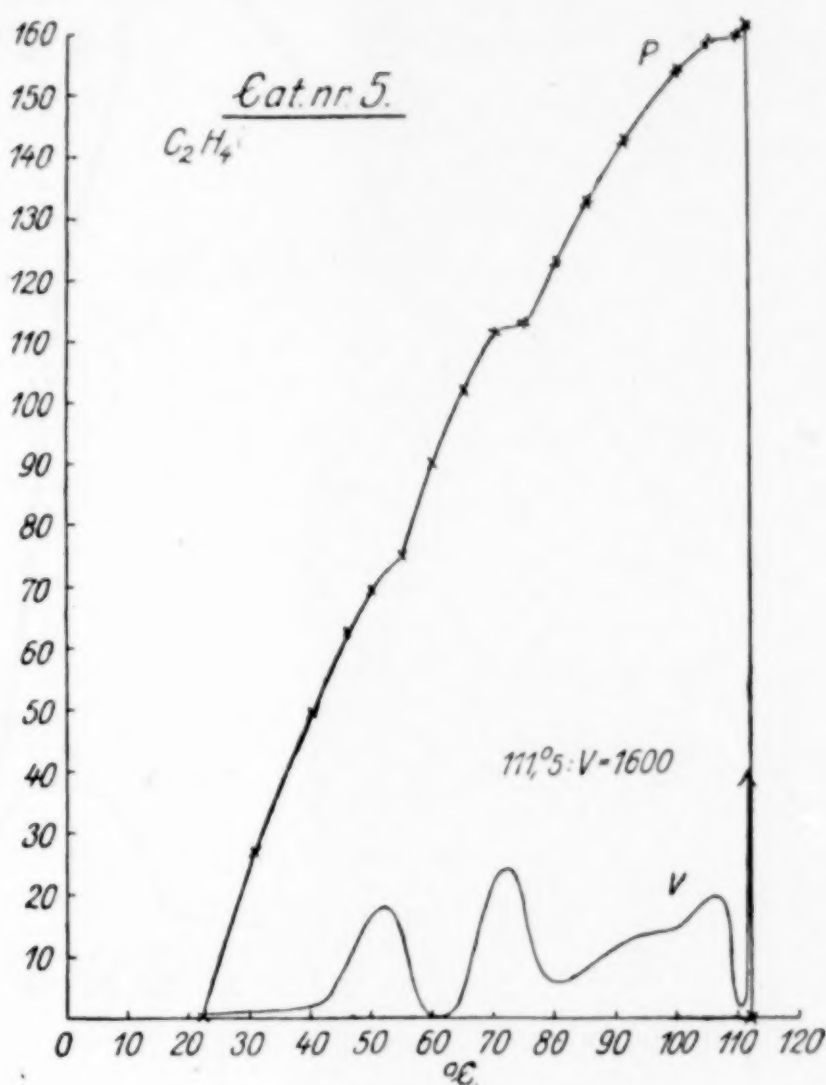


Fig. 2.

Aktivität bei der Benzolhydrierung.

Die Bestimmung begann 18 Stunden nach der Äthylenhydrierung.

Versuchsdauer 30 Min. $b = 3,6$ Grad/Min. $P_0 = 763,1$ mm.

Bei 128° hatte die Umsetzung 82 % erreicht.

$T-273$	21,0	25	30	40	50	60	70	75	80	85
P	0,0	21,0	41,2	71,0	95,0	115,4	134,8	142,0	149,0	155,0
$T-273$	90	95	100	102	105	110	115	120	125	128
P	159,2	164,2	164,8	163,0	147,0	129,0	104,0	71,0	39,0	26,0

Die Reaktion setzt bei 43° ein. dV/dT erhält bei 65° einen momentan hohen Wert, aber erst bei 98° wächst V kräftig, um bei 115° allmählich abzunehmen (Fig. 3).

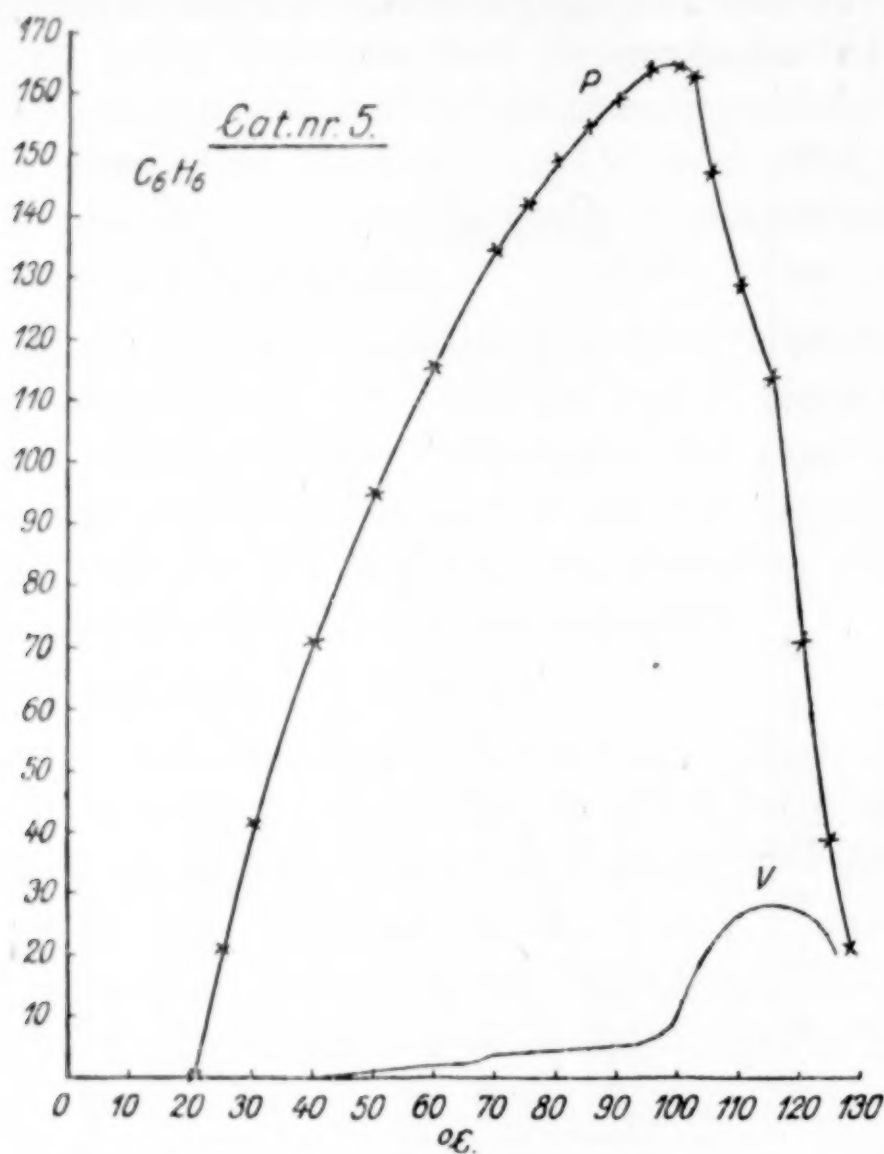


Fig. 3.

Aktivität bei der Wassersynthese.

Die Bestimmung begann 4 Stunden nach der Benzolhydrierung.

Versuchsdauer 50 Min. $b = 2,7$ Grad/Min. $P_0 = 762,9$ mm.

Bei 142° hatte die Umsetzung 55% erreicht.

$T-273$	20,7	25	30	35	40	45	50	55	60	65
P	0,0	16,8	32,2	45,2	55,4	68,2	77,6	85,4	93,2	99,4
$T-273$	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115
P	111,0	121,2	133,0	145,0	154,8	163,4	174,8	183,2	191,2	199,6
$T-273$	120	125	130	135	140	142	143	145	150	155
P	204,2	205,8	207,2	210,2	211,4	210,4	209,0	203,6	191,6	189,6

Die Reaktion setzt bei 32° ein und V wächst rasch, um bald konstant zu werden, bis die Temperatur 46° erreicht hat, wo dV/dT aufs neue ansteigt; dasselbe wiederholt sich bei 58° , worauf V schnell abnimmt; bei 80° erholt sich die Geschwindigkeit wieder; bei dieser Temperatur, sowie bei 115° und 136° , wo dV/dT sehr groß wird, wächst also die Aktivität des Katalysators stark mit der Temperatur (Fig. 4).

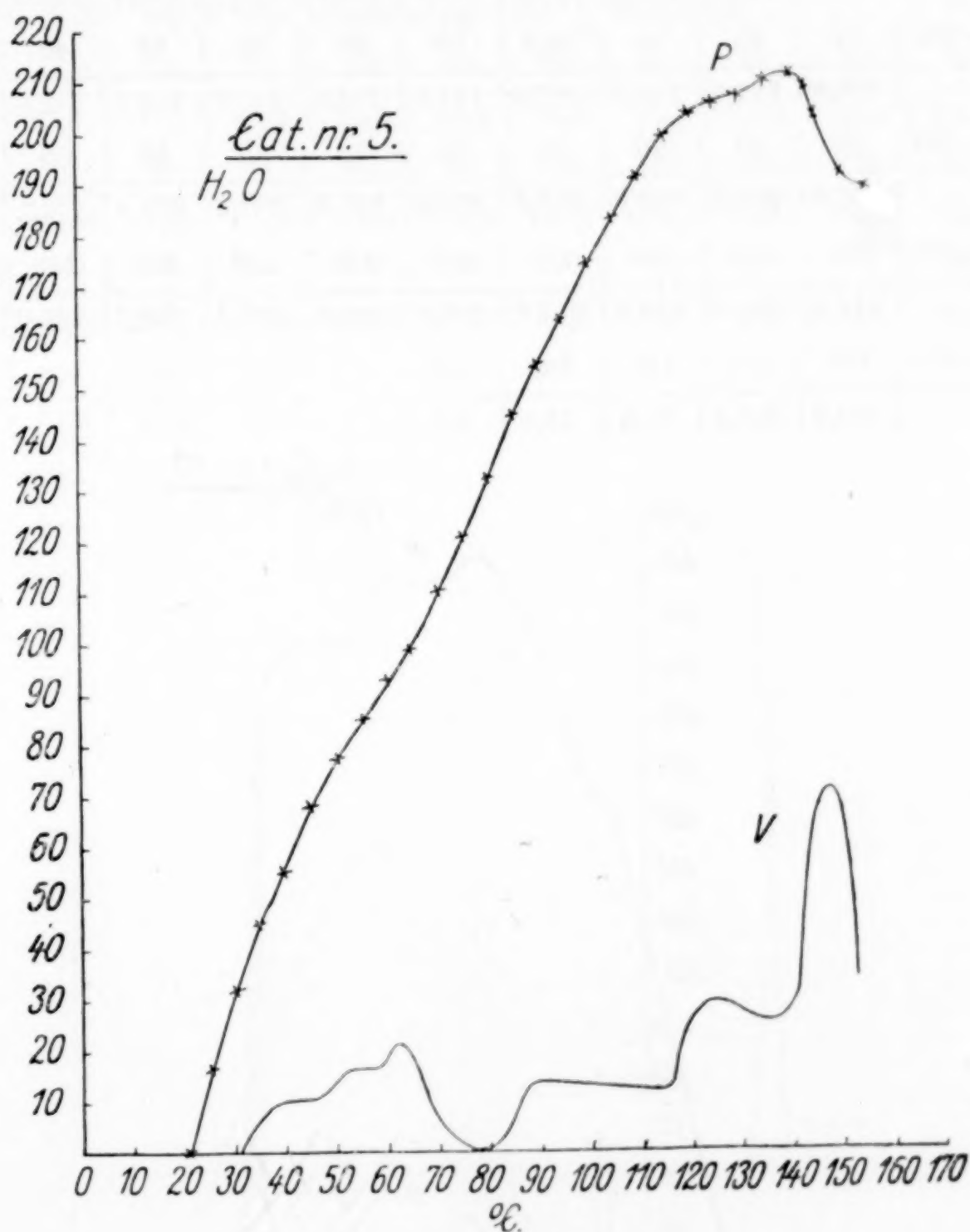


Fig. 4.

Katalysator Nr. 10.

Aus basischem Ni-Carbonat „B“. Kat.-Menge 0,20 g. Reduktionstemperatur $245-255^{\circ}$. Reduktionsdauer 6 Stunden.

Aktivität bei der Äthylenhydrierung.

Versuchsdauer 106 Min. $b = 2,0$ Grad/Min. $p_0 = 761,0$ mm.Bei 165° hatte die Umsetzung 92% erreicht.

$T-273$	-36,9	-35,0	-33,0	-30,0	-27,0	-24,0	-21,0	-18	-15	-12
P	0,0	4,0	11,2	20,8	31,0	43,4	55,0	65,8	77,2	88,0
$T-273$	-9	-6	-3	-0	3	6	9	10	12	13
P	99,4	111,5	124,6	137,4	145,6	159,8	171,8	176,6	184,6	187,6
$T-273$	14	15	16	16,5	20	25	30	35	40	45
P	188,8	189,6	190,0	187,6	191,6	199,8	216,0	233,6	246,6	257,2
$T-273$	50	55	60	65	70	72	75	80	90	95
P	265,6	273,2	280,6	283,6	283,2	280,6	277,6	274,4	274,2	274,2
$T-273$	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145
P	274,2	273,6	264,6	254,6	249,8	249,6	249,4	249,2	248,0	243,6
$T-273$	150	152	155	160	165					
P	237,2	205,6	71,6	15,6	3,6					

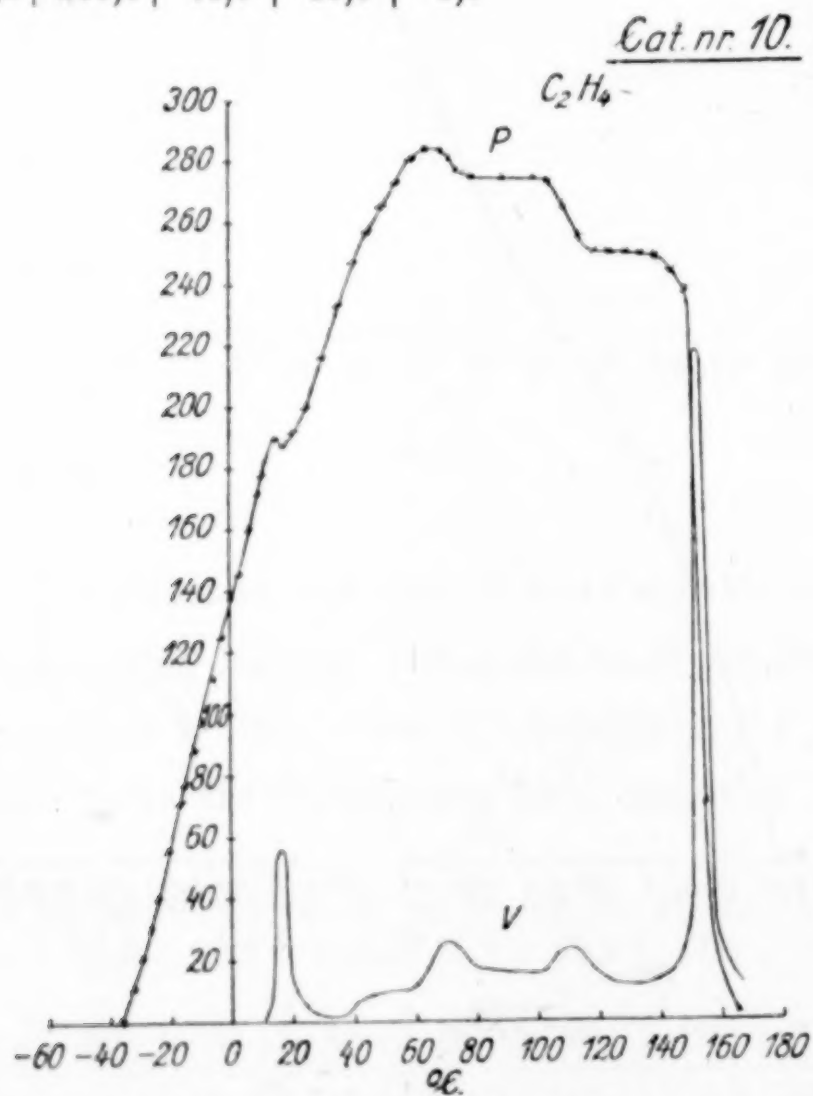


Fig. 5.

Erst bei 10° setzt die Reaktion ein, V nimmt da sehr schnell zu, um alsdann ebenso schnell wieder zu sinken. Bei 37° und bei

60° tritt rasche Zunahme von V ein, bei 103° ebenfalls. Nach einer geringen Abnahme von V folgt bei 140° eine stark ansteigende Zunahme, V steigt auf das 15fache, um danach ebenso schnell wieder zu fallen (Fig. 5).

Aktivität bei der Benzolhydrierung.

Der Versuch begann 5 Stunden nach der Reduktion.

Versuchsdauer 41 Min. $b = 3,8$ Grad/Min. $P_0 = 761,0$ mm.

Bei 170° hatte die Umsetzung 100% erreicht.

$T-273$	19,8	25	31	40	45	50	55	60	65	70
P	0,0	18,4	35,2	56,4	66,8	76,2	85,4	89,6	97,8	105,6
$T-273$	75	80	85	90	95	100	105	107	110	115
P	113,8	120,0	127,6	134,2	141,6	145,6	148,2	143,6	136,6	143,6
$T-273$	120	125	130	132	135	140	145	150	155	160
P	148,0	151,8	153,6	153,6	133,6	37,6	33,6	33,6	33,6	35,6
$T-273$	165	170	175							
P	37,6	39,2	42,6							

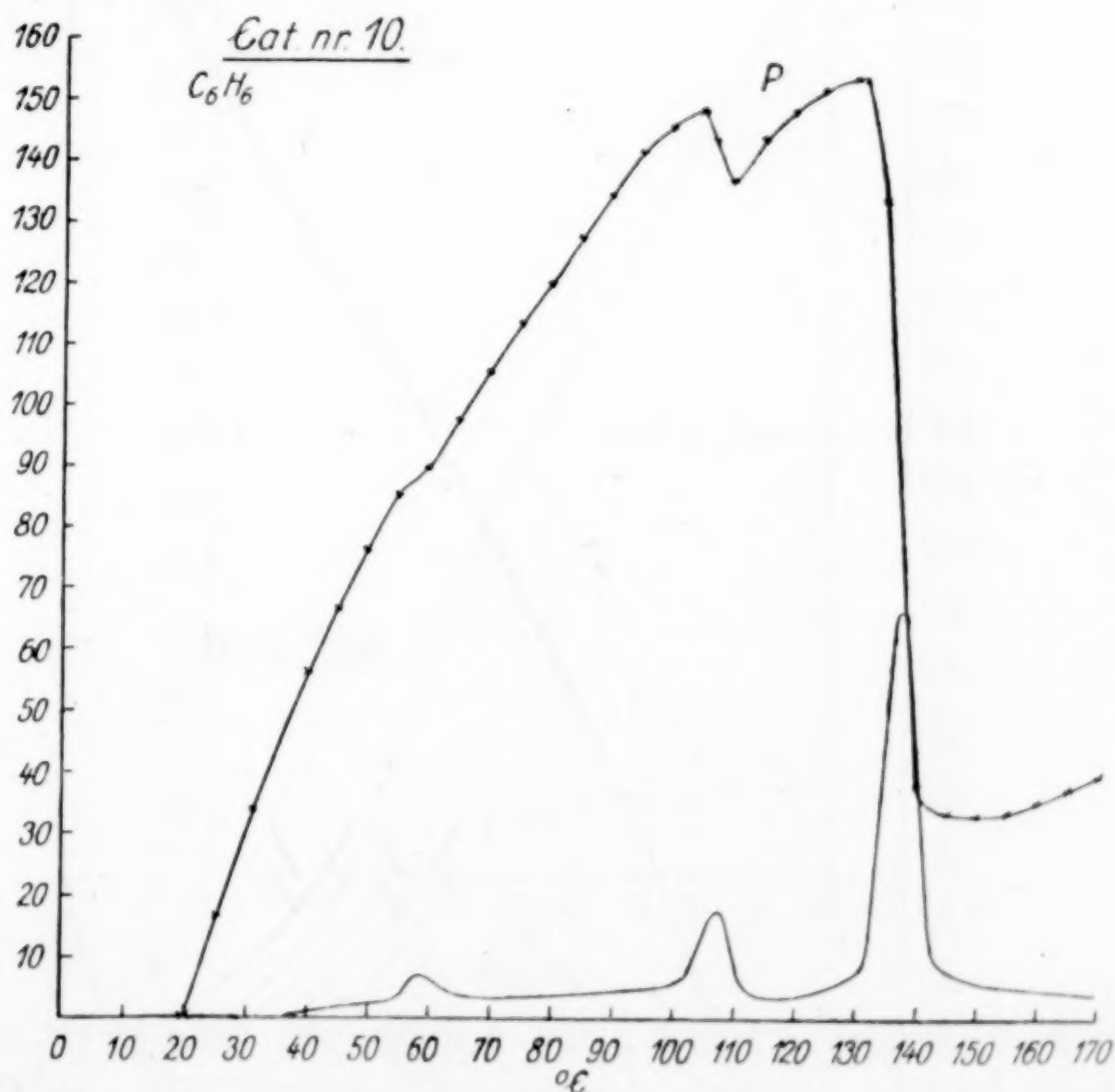


Fig. 6.

Die Reaktion beginnt bei etwa 40°. Bei den Temperaturen 56, 102 und 131° wird dV/dT sehr groß, es sind drei deutliche

Maxima ausgebildet. Zwischen ihnen ist V niedrig. Bei $137,5^\circ$ ist V etwa zehnmal so groß wie bei 130° (Fig. 6).

Aktivität bei der Wassersynthese.

Der Versuch begann 18 Stunden nach der Reduktion.

Versuchsdauer 32 Min. $b = 3,8$ Grad/Min. $P_0 = 761,0$ mm.

Bei 143° hatte die Umsetzung 93% erreicht.

$T-273$	21,1	25	30	35	40	45	50	55	60	65
P	0,0	9,0	23,0	34,2	46,4	60,0	68,2	77,4	86,4	95,0
$T-273$	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115
P	104,0	113,6	122,0	130,2	138,0	144,6	152,4	161,0	169,6	177,4
$T-273$	120	125	130	135	138	139	141	143		
P	184,0	193,0	198,2	202,2	202,2	34,0	14,0	-16,0		

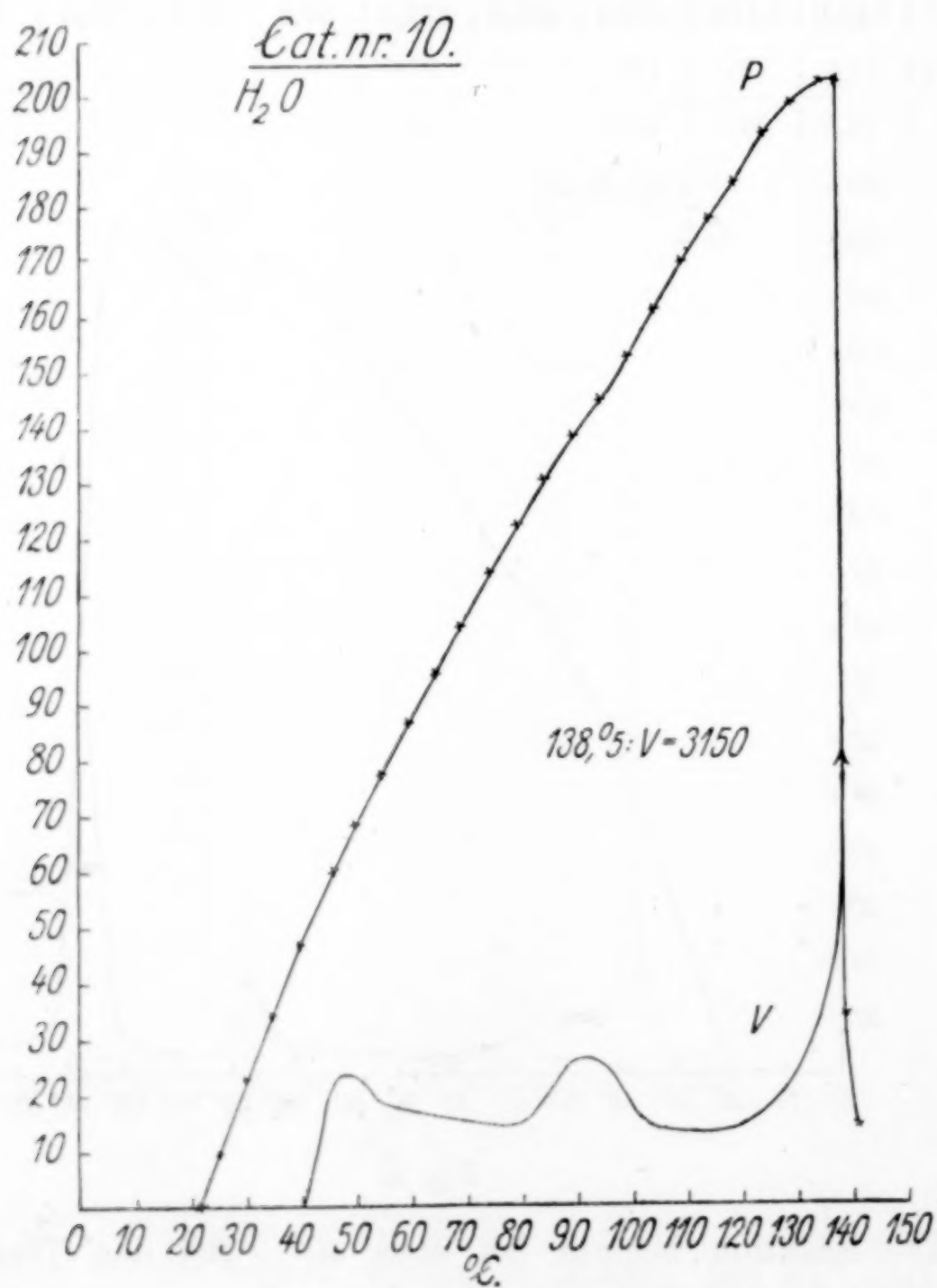


Fig. 7.

Bei 40° setzt die Wasserbildung ein. Bei 40, 78 und 118° beginnt dV/dT auf sehr hohe Werte anzuwachsen. Bei 138° wird V außerordentlich groß und versiebzigfacht sich nahezu bei nur 1 Grad Temperaturerhöhung (Fig. 7).

Katalysator Nr. 12.

Aus basischem Ni-Carbonat „B“. Kat.-Menge 0,20 g. Reduktions-temperatur 295—305°. Reduktionsdauer 4 Stunden.

Aktivität bei der Äthylenhydrierung.

Versuchsdauer 14 Min. $b = 5,6$ Grad/Min. P_0 762,8 mm.

Bei 102° hat die Umsetzung 44% erreicht.

$T-273$	23,7	30	35	40	45	50	55	60	65	70
P	0,0	19,2	33,6	45,4	55,8	66,0	75,6	85,2	93,6	102,2
$T-273$	75	80	85	90	95	100	101	102		
P	110,6	119,2	127,0	135,2	142,2	149,2	150,6	-4,4		

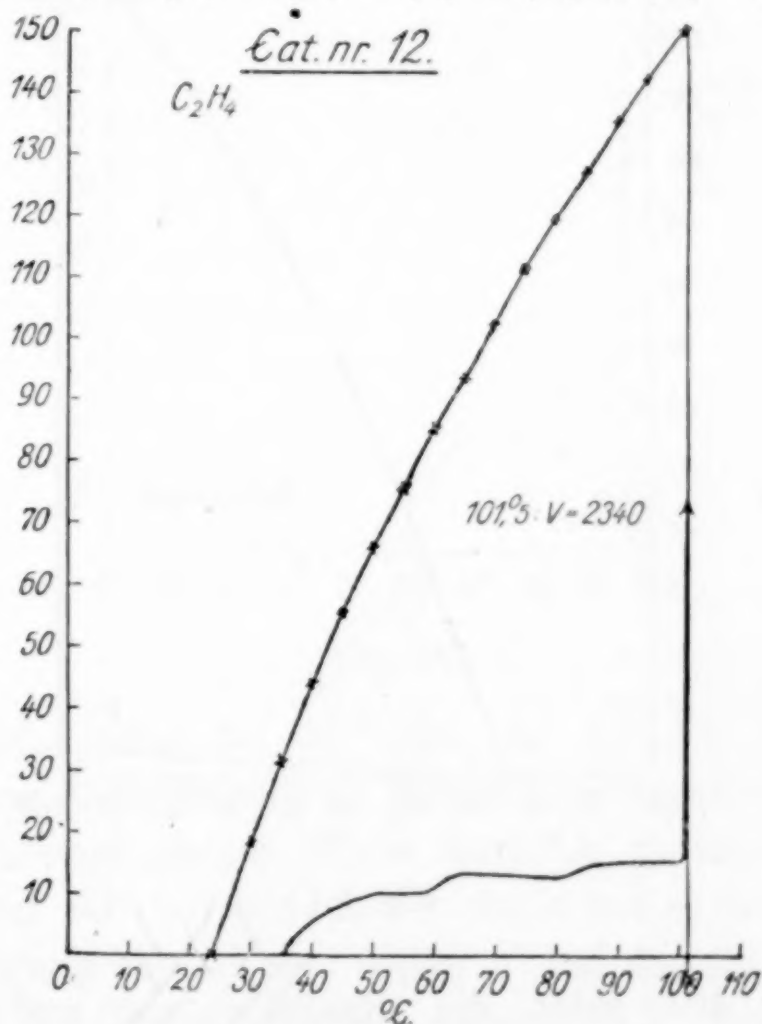


Fig. 8.

Die Hydrierung beginnt mit 36°. dV/dT erhält sofort einen hohen Wert. Die übrigen Temperaturen sind, da dV/dT stark zu wachsen beginnt: 59, 80 sowie 101°. Bei der letztgenannten Temperatur erreicht dV/dT unvermittelt einen außerordentlich hohen Wert und bei 1° wird V auf das 156fache gesteigert.

Aktivität bei der Benzolhydrierung.

Der Versuch wurde 2 Stunden nach der Reduktion ausgeführt.

Versuchsdauer 15 Min. $b = 4,9$ Grad/Min. $P_0 = 762,8$ mm.

Bei 97° hat die Umsetzung 68% erreicht.

$T-273$	23,7	30	35	40	45	50	55	60	65	70
P	0	19,8	30,8	45,8	56,8	67,8	77,6	87,0	95,4	104,8
$T-273$	75	80	85	90	95	96	97			
P	112,4	120,0	126,8	132,2	137,6	139,8	-4,2			

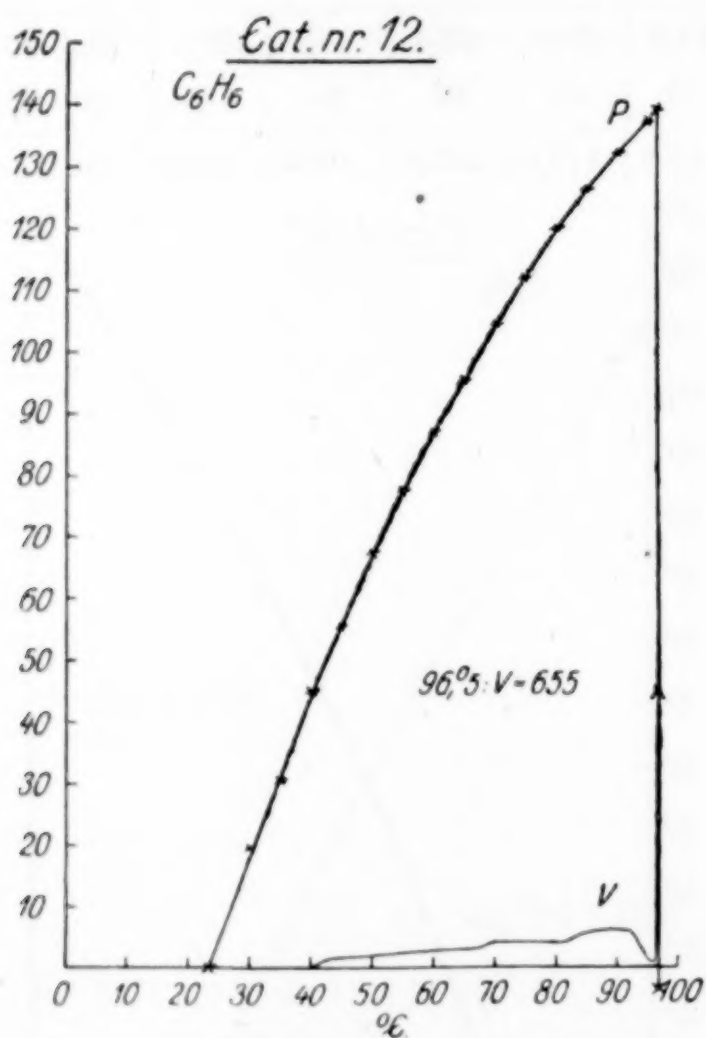


Fig. 9.

Erst bei 40° setzt die Reaktion ein und dV/dT ist anfangs stark, wird aber bald vermindert. Bei 67° wird dV/dT von neuem stark, um von neuem schnell abzunehmen. Dasselbe wiederholt sich bei 82° . Bei 92° tritt eine recht starke Verminderung von V ein, welche bald, bei 96° , in eine außerordentlich schnelle Steigerung übergeht, und bei 1° wird V 700fach vermehrt.

Aktivität bei der Wassersynthese.

Der Versuch wird 3 Stunden nach der Reduktion ausgeführt.

Versuchsdauer: 14 Min. $b = 4,4$ Grad/Min. $P_0 = 762,8$ mm.

Bei 86° hat die Umsetzung 51% erreicht.

$T-273$	24,9	30	35	40	45	55	60	65	70	75
P	0,0	13,8	26,8	38,4	49,0	69,4	78,0	87,0	95,8	104,6
$T-273$	80	84	85	86						
P	114,0	117,8	75,8	3,8						

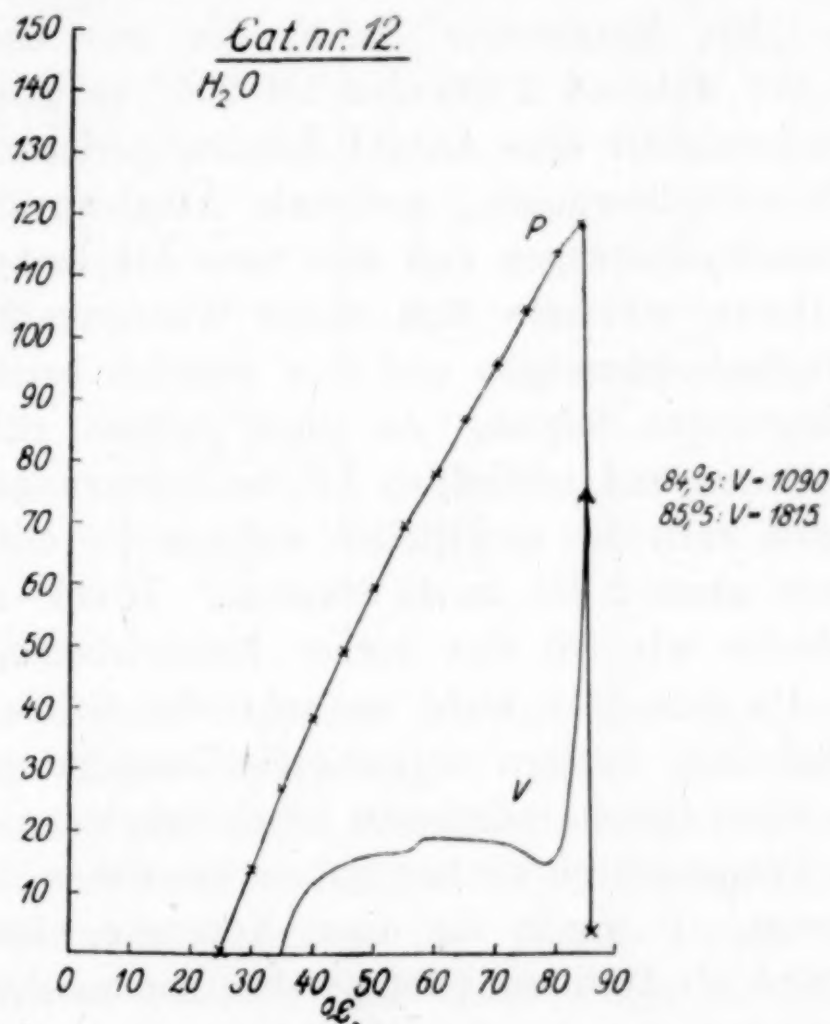


Fig. 10.

Die Reaktion setzt bei 36° ein, da dV/dT sehr stark ist. V wird indessen bald konstant. Bei 56° wiederholt sich dasselbe. Nachdem V während einiger Grade merklich abnahm, wird schließlich dV/dT bei 80° außerordentlich stark und es tritt eine äußerst kräftige Steigerung von V ein, wobei V auf das 30fache vermehrt wird, während die Temperatur von 82 auf $84,5^\circ$ steigt.

Die angestellten Versuche zeigten, wie aus den vorstehenden Diagrammen hervorgeht, daß es Temperaturen gibt, bei denen die Aktivität eines Katalysators sehr rasch zunimmt, so daß der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit des Reaktionssystems innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalls außerordentlich groß wird.

Ferner ergab sich, daß für jede Reaktion eine Temperatur vorhanden ist, bei welcher V beginnt, auf einen viel höheren Wert anzuwachsen als bei irgendeiner anderen. Man kann zweckmäßig sagen, daß bei dieser Temperatur die „rasche Katalyse“ einsetzt, während vorher die „langsame Katalyse“ stattgefunden hat. Es muß interessant sein zu sehen, ob die Aktivität eines Katalysators in einem gewissen Fall von seiner vorherigen Verwendung abhängig ist, diese mag bei gleichartiger Reaktion stattgefunden haben oder bei einer anderen. Aus diesem Grunde wurde folgender Versuch angestellt. Mit Katalysator Nr. 6, der aus basischem Nickelcarbonat „B“ während 2 Stunden bei 250° reduziert worden war, wurden nacheinander eine Anzahl Äthylenhydrierungen, dann eine Anzahl Benzolhydrierungen, nochmals Äthylenhydrierungen, dann wieder Benzolhydrierungen und aufs neue Äthylenhydrierungen ausgeführt. Daran schlossen sich einige Wassersynthesen an, denen wieder Äthylenhydrierungen und eine ziemlich beträchtliche Anzahl Benzolhydrierungen folgten. An diese reihten sich wieder einige Wassersynthesen und schließlich Äthylenhydrierungen an. Die Versuche folgten entweder unmittelbar aufeinander oder mit Zwischenräumen von etwa 2 bis zu 48 Stunden. Druck und Temperatur wurden ebenso wie bei den vorher beschriebenen Versuchen beobachtet. Da uns hier nicht so sehr die Größe der Reaktionsgeschwindigkeiten, sondern vielmehr die Temperaturen interessieren, bei denen diese Geschwindigkeiten stark zunehmen, seien hier nur diejenigen Temperaturen wiedergegeben, bei denen die „rasche Katalyse“ einsetzt. V wurde für diese Versuche nicht ausgerechnet, vielmehr wird als Initiierungstemperatur der raschen Katalyse diejenige angegeben, bei der P anfängt konstant zu werden, um dann schnell auf einen niedrigen Wert zu sinken. Im allgemeinen läßt sich dies mit recht großer Schärfe bestimmen, jedoch nicht bei der Wassersynthese, wo dV/dT gewöhnlich nicht so stark mit zunehmender Temperatur steigt. Natürlich lassen sich diese Temperaturen nicht so genau angeben wie diejenigen, die man aus den V T -Diagrammen ablesen kann. Die Resultate findet man in nachstehender Zusammenstellung (Tabelle 1). Die Temperaturangaben stehen von oben nach unten in derselben Reihenfolge, in der die entsprechenden Reaktionen stattfanden. Pausen von mehr als 2 Stunden zwischen zwei Reaktionen sind angegeben. Bei sehr großen Werten für dV/dT steht hinter der Temperatur das Zeichen ∞ , bei kleinen das Zeichen x .

Tabelle 1.

Initiierungstemperatur der raschen Katalyse bei:			Initiierungstemperatur der raschen Katalyse bei:		
Äthylen- hydrierung	Benzol- hydrierung	Wasser- synthese	Äthylen- hydrierung	Benzol- hydrierung	Wasser- synthese
135	—	—	—	75	—
140	—	—	—	4 Std. Pause	—
48 Std. Pause	—	—	—	120	—
125	125	—	—	85	—
—	75	—	—	75	—
—	4 Std. Pause	—	—	60	—
—	120	—	—	24 Std. Pause	—
—	95	—	—	118	—
—	24 Std. Pause	—	—	85	—
—	100 x	—	—	80	—
85 ∞	—	—	—	65	—
90 ∞	—	—	—	60	—
—	80	—	—	60	—
—	75	—	—	55	—
79 ∞	—	—	—	60	—
—	—	130	—	24 Std. Pause	—
—	—	130	—	—	140
—	—	24 Std. Pause	—	—	150 x
135	—	—	140	—	155 x
95 ∞	—	—	103	—	—
—	—	120	105	—	—
—	—	140	105	—	—
—	135	—	—	—	—

Aus Tabelle 1 geht folgendes hervor: Bei unmittelbar aufeinanderfolgenden Äthylenhydrierungen sinkt die Initiierungstemperatur. Dasselbe gilt für die Benzolhydrierungen. Eine längere Pause zwischen den Versuchen hat bei diesen Reaktionen eine Erhöhung der Initiierungstemperatur zur Folge; ebenso das Einschleichen einer Wassersynthese. Bei dieser steigt die Initiierungstemperatur bei unmittelbar aufeinanderfolgenden Versuchen. Schiebt man nach einer Wassersynthese eine Benzol- oder Äthylenhydrierung ein, dann ergibt sich ein Sinken der Initiierungstemperatur bei der nachfolgenden Wassersynthese. Da eine niedrige Initiierungstemperatur der raschen Katalyse ein Ausdruck für hohe Aktivität des Katalysators ist, kann man der Tabelle folgendes entnehmen: Wenn der Katalysator bei aufeinanderfolgenden Äthylen- und Benzolhydrierungen zur Verwendung kommt, verbessert sich seine Aktivität bei beiden Reaktionen, ganz gleich welche von ihnen zuerst zur Ausführung gelangt. Wenn der Katalysator dagegen für eine Wassersynthese verwendet wird oder längere Zeit unbenutzt bei gewöhnlicher Temperatur in einer Wasserstoffatmosphäre liegen bleibt, dann verschlechtert er sich. Eine Ausnahme von dieser Regel-

mäßigkeit kommt jedoch in einem Falle vor, nämlich bei der Äthylenhydrierung zu Beginn der Verwendung des Katalysators, wo bei einer Pause von 48 Stunden die Initiierungstemperatur von 140 auf 125° sank. Die Aktivitätsveränderungen können sich natürlich nur unvollkommen in den Initiierungstemperaturen abspiegeln; berücksichtigt man aber die Geschwindigkeit, mit welcher der Druckabfall stattfindet, dann bestätigt sich die oben geschilderte Regelmäßigkeit. Aufschlußreich ist eine nähere Betrachtung des Ganges der Initiierungstemperaturen bei der langen Reihe von Benzolhydrierungen, die mit der achten Benzolhydrierung beginnt. Infolge der eingeschobenen Wassersynthesen 3 und 4 ist der erste Wert der Reihe, 135°, viel höher als der bei der Benzolhydrierung 7 erhaltene Wert 75°, aber schon bei der nächsten Hydrierung, Nr. 9, ist er unten bei 75°. Nach einer Pause von 4 Stunden schnellte die Initiierungstemperatur wieder in die Höhe bis auf 120°, das nächste Mal liegt sie aber wieder bei nur 85°, und bei der folgenden Hydrierung ist sie noch etwas tiefer gesunken, kann aber vielleicht als praktisch unverändert gelten. Dagegen ist bei Hydrierung Nr. 13 ein sicheres Sinken auf 60° festzustellen. Alsdann hatte der Katalysator 24 Stunden Ruhe, und wir bemerken bei der folgenden Hydrierung, Nr. 14, ein Ansteigen der Initiierungstemperatur bis hinauf zu 118°. Bei Nr. 15 ist sie wieder auf 85° gefallen und bei Nr. 16 fast unverändert. Bei Nr. 17 sinkt sie jedoch weiter und hält sich beim folgenden Versuch unverändert auf etwa 60°, was ein Tiefstwert sein dürfte. Ähnliche Beobachtungen kann man bei den Äthylenhydrierungen machen. Wie sehr sich die Aktivität des Katalysators bei unmittelbar aufeinanderfolgenden Wassersynthesen verschlechtert, zeigen die Werte für die Wassersynthesen Nr. 3 und 4. Infolge der eingeschobenen Äthylenhydrierungen Nr. 7 und 8 beträgt die Initiierungstemperatur zuerst nur 120°, beim folgenden Versuch jedoch bereits 140°. — Dieselben Beobachtungen wurden auch bei zahlreichen Wassersynthesen mit anderen Katalysatoren gemacht, über die hier nicht berichtet wurde.

Bei den ausgeführten Bestimmungen schwankte der gesamte Anfangsdruck p_0 nur wenig um 760 mm Hg, und das Verhältnis zwischen den Partialdrucken der Gaskomponenten war bei den Äthylenhydrierungen und den Wassersynthesen immer das stöchiometrische. Bei den Benzolhydrierungen betrug der Partialdruck des Benzols zu Beginn der Reaktion stets 75 mm Hg. Die Aus-

gangsbedingungen konnten also bei einer und derselben Reaktionsart als immer gleichmäßig gelten. Während des ersten Reaktionsstadiums, der langsamen Katalyse, wobei die Umsetzung noch nicht weit fortgeschritten ist, kann man annehmen, daß die Konzentrationen der Gaskomponenten in den verschiedenen Fällen bei gleicher Temperatur ungefähr die gleichen waren. Bei den dabei herrschenden niedrigen Temperaturen dürften keine reversiblen Reaktionen stattfinden, weshalb man nicht Rücksicht darauf zu nehmen braucht, daß die Konzentration der resultierenden Gase ungleich sei. Wenn man nun an Hand der oben wiedergegebenen VT -Diagramme einen Mittelwert von V für das Temperaturgebiet der langsamen Katalyse abschätzt, dann dürfte er hinreichend charakteristisch für den betreffenden Katalysator und das betreffende Temperaturgebiet sein, um wenigstens einen rohen, für eine orientierende Übersicht ausreichenden Vergleich zu ermöglichen. Für die Charakterisierung der raschen Katalyse muß man die größte beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit verwenden.

In nachstehender Zusammenstellung (Tabelle 2) wird diese mit V_m bezeichnet, der geschätzte Geschwindigkeitsmittelwert mit \bar{V} . Die Temperatur, bei der die Reaktion beginnt, ist für die Äthylenhydrierung mit $(Te)_0$, für Benzolhydrierung mit $(Tb)_0$ und für Wassersynthese mit $(Tw)_0$ bezeichnet. Die Temperatur des Einsetzens der raschen Katalyse ist ebenfalls angegeben und hat die Bezeichnungen $(Te)_r$, $(Tb)_r$ bzw. $(Tw)_r$. Die Einheit der Reaktionsgeschwindigkeit ist dieselbe wie in den Diagrammen.

Tabelle 2.

Material	Red.-temp. °C	Red.-Dauer Std.	Äthylenhydrierung				Benzolhydrierung				Wassersynthese			
			$(Te)_0$	\bar{V}	$(Te)_r$	V_m	$(Tb)_0$	\bar{V}	$(Tb)_r$	V_m	$(Tw)_0$	\bar{V}	$(Tw)_r$	V_m
Zelin.	305	4	—	—	—	—	—	—	—	—	< 20	30	120	38
NiCO ₃	305	4	—	—	—	—	—	—	—	—	< 20	30	105	52
NiO	305	4	< 20	8	140	925	—	—	—	—	< 27	25	135	88
„B“	250	2	< 2	4	9	14	—	—	—	—	< 25	12	165	44
„	250	2	28	12	111	1600	43	3	98	27	32	15	135	72
„	250	2	36	17	135	203	40	5	132	40	32	20	131	3740
„	250	2	< 22	4	123	875	40	4	100	38	26	15	163	98
„	250	0,5	27	15	131	1055	40	6	100	48	27	40	140	298
„	250	4	—5	3	10	28	40	10	79	72	25	8	46	980
„	250	6	10	15	140	218	36	6	131	66	< 22	15	138	3150
„	300	2	< 22	8	120	798	35	3	96	53	35	20	122	103
„	300	4	35	12	101	2340	40	4	96	655	33	15	80	1815
„	350	2	40	12	116	804	40	2	122	59	42	3	122	3830
„	350	4	32	15	176	215	40	3	122	104	32	12	131	542

Die Benzolhydrierung zeigt den gleichmäßigsten Verlauf. Bei einem und demselben Versuch weist V die geringsten Schwankungen auf, und der Übergang zu der raschen Katalyse erfolgt im allgemeinen allmählich. Bei verschiedenen Katalysatoren zeigt V ebenfalls keine größeren Unregelmäßigkeiten. Sowohl während der langsamen als auch bei der raschen Katalyse ist V hier im allgemeinen kleiner als bei den Äthylenhydrierungen und Wassersynthesen. Der Grund hierfür dürfte in der größeren Reaktionsträgheit der Benzolhydrierung zu suchen sein, aber nicht darin, daß der Partialdruck des Benzols geringer ist als der des Äthylens bzw. Sauerstoffs. In sämtlichen Fällen kann man sagen, daß die Benzolhydrierung bei etwa 40° beginnt und V sich im allgemeinen bei den verschiedenen Katalysatoren und Temperaturen ziemlich konstant auf 3 bis 6 hält bis zu der Temperatur, bei der die rasche Katalyse einsetzt. — Was die Äthylenhydrierung betrifft, so zeigt sie große Unregelmäßigkeiten sowohl bei einem und demselben Katalysatorversuch als auch beim Vergleich verschiedener Versuche. So schwankt im allgemeinen V während der Hydrierung sehr stark, es zeigt nicht selten scharfe Maxima und Minima, und der Übergang zur raschen Katalyse ist häufig außerordentlich schroff. — Bei der Wassersynthese sind die Verhältnisse denen der Äthylenhydrierung sehr ähnlich, indem auch hier große Unregelmäßigkeiten auftreten.

Es ist kein in die Augen fallender Zusammenhang zwischen Reduktionstemperatur und Aktivität zu bemerken. Zwar waren die zweifellos aktivsten Katalysatoren Nr. 4 und 9 bei der tiefsten Reduktionstemperatur, nämlich 250° , reduziert worden, aber die übrigen bei derselben Temperatur reduzierten Katalysatoren sind offenbar von geringerer Aktivität als Nr. 12 und 13, die bei 300° bzw. 350° reduziert worden waren. Auch zwischen Reduktionsdauer und Aktivität ist kein deutlicher Zusammenhang festzustellen. Im allgemeinen kann man sagen, daß die charakteristischen Daten für die Äthylen- und die Benzolhydrierung ziemlich parallel verlaufen, während die Wassersynthese eine Sonderstellung einnimmt.

Wie bereits gesagt wurde, zeigt jede Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Kurve ein Temperaturintervall, in welchem dV/dT größer, und zwar meist außerordentlich viel größer ist als in benachbarten Intervallen. Solche Intervalle sind meist sehr klein, und man darf also wohl mit Recht behaupten, daß bei den Temperaturen, die dieses Intervall bilden, die Aktivität einer sprunghaften Zunahme unterliegt. Beim Übergang zur raschen Katalyse wird ja

dV/dT gewöhnlich ungeheuer groß. Daß es sich hier um eine ziemlich eng begrenzte Temperatur handelt, d. h., daß das Intervall, bei der sich die Aktivität des Katalysators außerordentlich vermehrt, nur ganz klein ist, scheint sicher zu sein. Was die übrigen Aktivitätssprünge betrifft, die nicht so deutlich markiert sind, so darf man aus Analogie annehmen, daß das Verhalten im Grunde genommen das gleiche ist, daß aber sekundäre Erscheinungen das Bild trüben. Die Faktoren, die bei gegebenem Katalysator V bestimmen, sind Gaskonzentrationen und die Temperatur. Diese wirkt teils auf den Katalysator ein, teils auf die Verhältnisse im Gasraum. Im letzteren will die steigende Temperatur eine gleichmäßige Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit erzeugen, weil sie die Stoßzahl gleichmäßig steigert. Reversible Reaktionen dürften bei diesen niedrigen Temperaturen nicht stattfinden. Die Konzentrationsänderung ist ja stets gleichmäßig und von solcher Beschaffenheit, daß sie eine ebenfalls gleichmäßige Abnahme von V bewirkt. Die eben genannten Faktoren können also unter keinen Umständen eine sprungweise Veränderung von V zur Folge haben, und die gemessenen Werte für dV/dT können auf Grund dieser Faktoren nur einmal Null passieren. Die sprungweise Veränderung muß also vom Einfluß des Katalysators auf die Reaktion herrühren.

Die Zunahme von V bei diesen Sprüngen ist ja in verschiedenen Fällen sehr verschieden. Oft steigt V auf das Hundertfache und noch mehr, so beim Einsetzen der raschen Katalyse. Nicht selten bleibt V ziemlich unabhängig von der Temperatur sowohl nach dem Sprunge wie vor ihm, oft aber bilden sich mehr oder weniger scharfe Maxima und Minima aus, so daß einem starken Anwachsen bei einem Sprung eine ebenso starke Abnahme von V folgt, an die sich häufig eine erneute Zunahme anschließt. Es sieht aus, als ob die Aktivität des Katalysators in manchen Fällen mit steigender Temperatur abnähme. Das Wahrscheinlichste ist jedoch, daß die vorübergehende Aktivitätsabnahme sekundäre Ursachen hat, nämlich eine rascher oder langsamer eintretende Vergiftung des Katalysators. Diese kann von seiner eigenen Wirksamkeit hervorgerufen werden — Selbstvergiftung. Bei den Äthylen- und Benzolhydrierungen kann ja möglicherweise das Reaktionsprodukt stark vom Katalysator adsorbiert worden sein und dessen wirksamste Teile wie eine isolierende Schicht bedecken. Bei der Wassersynthese kann eine Vergiftung außerdem leicht durch die Bildung beständiger Nickeloxyside entstehen. Die Möglichkeit derartiger Ver-

giftungen ist am größten bei niedrigen Temperaturen, und bei solchen werden auch tatsächlich die starken Schwankungen von V beobachtet. Eine Abnahme von V ohne darauffolgende Steigerung, wie gegen Ende der Reaktion, braucht nichts mit dem Katalysator zu tun zu haben. Sie kann ausschließlich von der Veränderung der Partialdrucke oder vom Beginn der reversiblen Reaktion herrühren.

Indessen wird das starke Fallen von V bald unterbrochen, und ein rasches Ansteigen beginnt. In der Nähe der Minimaltemperatur muß dann eine mehr oder weniger rasche Aktivitätszunahme einsetzen, und V steigt oft auf einen höheren Wert, als es je vorher gehabt hat. Diese Erscheinung kann sich mehrmals wiederholen. Im großen ganzen erwecken die Kurven den Eindruck, daß bei den Sprungtemperaturen eine Überlagerung der Aktivität vorkommt. Um so gut definierte Verhältnisse wie möglich zu erhalten, wird die zum Minimumpunkte gehörige Temperatur als die Temperatur — Aktivierungstemperatur — angesehen, bei welcher der Sprung beginnt. Sicherlich hat die Aktivitätszunahme schon vorher eingesetzt, aber da sich die Aktivierungstemperaturen im allgemeinen nur mit einer Genauigkeit von einigen Graden definieren lassen und die Aktivität hier mit der Temperatur sehr stark zunimmt, was man aus der meist scharfen Form der Minima schließen kann, so dürfte der Fehler gering sein. Wenn die Diagramme reinere Überlagerungskurven aufweisen, gilt als Aktivierungstemperatur diejenige Temperatur, bei der die rasche Geschwindigkeitszunahme beginnt.

Tabelle 3.

Kat.	I			II			III			IV			V			VI			VII			VIII		
N:o	(Te) ₁	(Tb) ₁	(Tw) ₁	(Te) ₂	(Tb) ₂	(Tw) ₂	(Te) ₃	(Tb) ₃	(Tw) ₃	(Te) ₄	(Tb) ₄	(Tw) ₄	(Te) ₅	(Tb) ₅	(Tw) ₅	(Te) ₆	(Tb) ₆	(Tw) ₆	(Te) ₇	(Tb) ₇	(Tw) ₇	(Te) ₈	(Tb) ₈	(Tw) ₈
1	—	—	—	—	—	45	—	—	—	—	—	78	—	—	—	—	—	120	—	—	—	—	—	—
2	{	—	—	—	—	—	—	—	65	—	—	88	—	—	105	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2		—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	76	—	—	97	—	—	118	—	—	—	135	—	—
3	—	—	—	38	—	—	58	—	63	—	—	83	—	—	—	118	—	—	140	—	—	138	—	165
4	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	43	43	46	61	65	58	81	—	80	100	98	—	111	—	115	—	—	—	135	—	—
6	—	—	—	36	—	—	66	—	58	84	86	78	104	103	—	—	—	116	135	132	131	—	—	—
7	—	—	—	—	40	—	58	60	63	—	—	80	—	100	—	123	—	118	—	—	—	133	—	163
8	—	—	—	38	40	43	60	—	—	78	76	83	—	100	100	118	—	118	131	—	140	—	—	—
9	10	—	—	—	44	46	—	—	—	—	79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	10	—	—	37	38	40	60	56	—	—	—	78	103	102	—	—	—	118	140	131	138	—	—	—
11	—	—	—	38	36	36	—	56	65	78	—	—	98	96	103	120	—	122	—	—	—	—	—	165
12	—	—	—	36	40	36	59	67	56	80	82	80	101	96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	40	40	43	61	—	58	88	—	80	—	—	—	116	122	122	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	40	39	42	60	58	—	80	—	76	97	99	—	—	122	120	132	138	131	176	—	163

In vorstehender Zusammenstellung, Tabelle 3, sind für sämtliche Katalysatoren und Reaktionen die den Diagrammen entnommenen Aktivierungstemperaturen enthalten. Sie werden für die Äthylenhydrierungen mit $(Te)_i$, für die Benzolhydrierungen mit $(Tb)_i$ und für die Wassersynthesen mit $(Tw)_i$ bezeichnet. Der Index i gibt die Ordnungszahl der Aktivierungstemperaturen an, worauf noch zurückgekommen werden wird. Die Temperaturen, bei denen die rasche Katalyse einsetzt, sind halbfett.

Betrachtet man Tabelle 3, dann sieht man, daß zwischen den Aktivierungstemperaturen und der Herstellungsweise der Katalysatoren kein Zusammenhang zu erkennen ist. Daß bei höheren Temperaturen liegende Aktivitätssprünge bei den aktiveren Katalysatoren nicht vorkommen, liegt ja nur daran, daß bei diesen die Reaktion schon bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur vollendet war und also nicht durch ein ebenso langes Temperaturgebiet verfolgt wurde wie die übrigen. Auch können die Aktivierungstemperaturen nicht als charakteristisch für die verschiedenen Reaktionen angesehen werden. In dieser Beziehung herrscht also keine Regelmäßigkeit. Dagegen besteht eine ebenso interessante wie überraschende Gesetzmäßigkeit in einer anderen Beziehung.

Schon bei flüchtigem Blick auf die vorkommenden Aktivierungstemperaturen fällt uns auf, daß diese, unabhängig vom Katalysator und davon, ob sie bei der Äthylenhydrierung, der Benzolhydrierung oder der Wassersynthese beobachtet wurden, sich in gewisse Gruppen zusammenfassen lassen, die sich ziemlich geschlossen um bestimmte Temperaturen herumlagern, welchen in ansteigender Reihenfolge die oben erwähnten Ordnungszahlen der Aktivierungstemperaturen entsprechen. So kann man der Tabelle entnehmen, daß sämtliche Aktivierungstemperaturen der Ordnung I zwischen 9 und 10°, die der Ordnung II zwischen 36 und 46°, der Ordnung III zwischen 56 und 67°, der Ordnung IV zwischen 76 und 88°, der Ordnung V zwischen 96 und 105°, der Ordnung VI zwischen 111 und 123°, der Ordnung VII zwischen 131 und 140°, schließlich die Ordnung VIII zwischen 163 und 176° lagen. Wie gering die Streuung innerhalb der Gruppen verschiedener Ordnungszahl ist und daß man die Berechtigung hat, für jede Gruppe eine Mitteltemperatur zu nehmen, das geht aus nachfolgendem Diagramm, Fig. 11, hervor. Dieses bietet einen Überblick ohne Berücksichtigung des Katalysators und teils ohne, teils mit Berücksichtigung des Reaktionstyps. Für jeden überhaupt beobachteten Aktivitätssprung bei einer gewissen Temperatur wurde bei dieser auf

der Abszisse eingezeichneten Temperatur eine Einheit an der Ordinate aufwärts abgetragen. An der Abszisse ist nach unten für jede Gruppe eine markierende Linie für den errechneten gemeinsamen Mittelwert der zu der betreffenden Ordnung gehörigen Aktivitätstemperaturen abgetragen. Berechnet man die Mittelwerte für jede Reaktionsart und Ordnung, dann erhält man folgende Mitteltemperaturen.

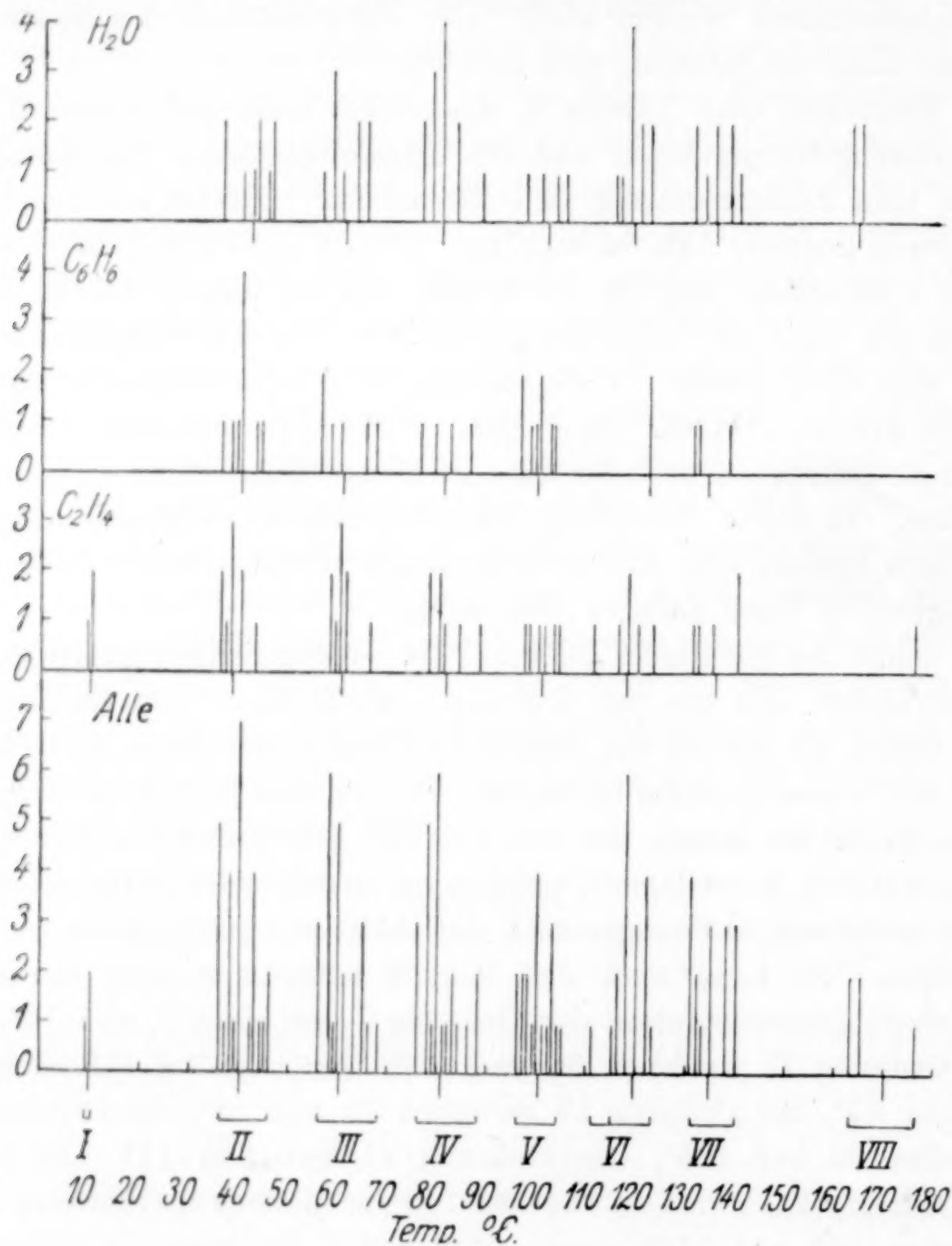


Fig. 11.

Tabelle 4.

Ordnungszahl	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Äthylenhydrierung .	9,7	38,4	60,3	81,3	100,5	117,6	135,6	176,0
Benzolhydrierung .	—	40,0	60,3	80,7	99,3	122,0	133,9	—
Wassersynthese . . .	—	41,9	60,7	80,0	101,2	118,7	135,1	164,0
Gemeinsamer Mittelwert	9,7	40,1	60,2	80,7	100,3	119,4	134,7	170,0

Wie man sieht, sind die Differenzen zwischen den Mitteltemperaturen der gleichen Ordnung nur ganz klein. Sie fallen vollständig innerhalb des etwa 2—3° umfassenden Temperaturintervalls, das die allgemeine Genauigkeit ausmacht, mit der sich die Lage der Aktivitätssprünge fixieren läßt. Man ist daher zu der Annahme berechtigt, daß diese Werte um eine und dieselbe Temperatur herum fluktuieren. Es ist dies die von der Reaktionsart unabhängige Katalysatoraktivierungstemperatur der betreffenden Ordnung. Sie wird durch den gemeinsamen Mittelwert dargestellt. — Aus obigem Diagramm geht hervor, daß das Temperaturintervall, das von der tiefsten und der höchsten Aktivierungstemperatur einer gewissen Ordnung begrenzt wird, nicht symmetrisch um die betreffende Mitteltemperatur herumgelagert ist. Der Mittelwert liegt fast in allen Gruppen ein wenig links vom Mittelpunkt. So wie die Versuche angeordnet waren, mußte nämlich die abgelesene Temperatur stets etwas höher sein als die im Katalysatormaterial tatsächlich vorhandene. Der hierdurch entstandene Fehler schwankt seiner Größe nach, kann aber natürlich nie in entgegengesetzter Richtung liegen. — Was die Aktivierungstemperatur betrifft, die bei 111° liegt, so scheint es sich hierbei um einen ungewöhnlich großen Zufälligkeitsfehler zu handeln. In Gruppe VII ist die Verteilung nicht so, wie man sie auf Grund nur zufälliger Fehler erwarten sollte. Es sieht aus, als könnte man diese Gruppe in zwei einteilen, aber der Temperaturunterschied zwischen beiden würde so klein werden, daß wir ihn nicht berücksichtigen können.

Wir wollen nun sehen, ob die konstatierte Gesetzmäßigkeit der Aktivierungstemperaturen auch für die in Tabelle 1 aufgeführten Werte besteht. Diese waren bekanntlich als Initiierungstemperaturen für die rasche Katalyse erhalten worden, als die verschiedenen Reaktionen mit einem und demselben Katalysator (Nr. 6) ausgeführt wurden.

Wir stellen nun in Tabelle 5 die Temperaturen in ebensolchen Ordnungen wie oben zusammen, und zwar ohne Rücksicht darauf, bei welcher Reaktion sie beobachtet worden sind.

Tabelle 5.

Ordnungs- zahl	Beobachtete Initiierungstemperaturen											Mittel- werte
III	60	65	60	60	55	60						60 (60,2)
IV	75	85	90	80	75	79	75	85	75	85	80	80,4 (80,7)
V	95	100	95	103	105	105						100,5 (100,3)
VI	125	125	120	120	120	118						120,8 (119,4)
VII	135	140	130	130	135	140	135	140	150	155	140	139,9 (134,7)

In Klammern stehen die gemeinsamen Mittelwerte aus Tabelle 4. Die Übereinstimmung ist frappant, besonders wenn man berücksichtigt, daß die Werte der Tabelle 1 mit einer geringeren Genauigkeit erhalten worden sind. Die größte Abweichung tritt bei Ordnung VII auf.

Bezüglich der Reproduzierbarkeit läßt sich folgendes sagen: Wenn Reaktionsversuche mit einem gegebenen Katalysator wiederholt werden, ist es nicht sicher, daß die Aktivitätssprünge bei den verschiedenen Versuchen bei gleichen Temperaturen beginnen, sie liegen jedoch immer so, daß die zugehörigen Temperaturen sich in der Nähe einiger der oben gefundenen Mittelwerte für die Aktivierungstemperaturen befinden.

Vierzehn verschiedene Katalysatoren wurden auf ihre Aktivität hin untersucht, wozu im ganzen 76 verschiedene Versuche stattfanden. An Hand dieses nicht unbedeutenden Materials dürften wir zu nachstehenden Schlußfolgerungen berechtigt sein:

Bei Nickelkatalysatoren vermehrt sich die Aktivität „sprungweise“ bei gewissen Temperaturen. Das heißt: innerhalb gewisser, oft sehr kleiner Temperaturintervalle ist der Temperaturkoeffizient des Reaktionssystems viel größer als innerhalb der benachbarten. Die Temperaturen (Aktivierungstemperaturen), bei denen diese kleinen Intervalle beginnen, sind nahezu konstant, unabhängig von der Herstellungsweise der hier verwendeten Katalysatoren und davon, ob es sich um Äthylenhydrierung, Benzolhydrierung oder Wassersynthese handelt. Stellt man diese Aktivierungstemperaturen derart in Gruppen zusammen, daß die Streuung so klein wie möglich wird, dann bilden die Mittelwerte folgende Reihe: 10° , 40° , 60° , 81° , 100° , 119° , 135° , 170° . Der niedrigste Wert wurde nur bei der Äthylenhydrierung, der höchste wurde zwar nicht bei der Benzolhydrierung erhalten, aber es dürfte wahrscheinlich sein, daß man diese Werte ebenfalls bei sämtlichen Reaktionstypen beobachten könnte. — Die Zunahmen der Aktivität sind verschieden groß und nicht reproduzierbar. Bei einer von ihnen ist die Zunahme weit größer als bei irgendeiner anderen. Sie bildet die Grenze zwischen den Temperaturgebieten der langsamen und der raschen Katalyse.

Der etwaige Verdacht, die unregelmäßige Veränderung des Druckes bis zum Einsetzen der raschen Katalyse sei nur scheinbar und beruhe auf Fehlern des Manometers, kann zurückgewiesen werden. Allerdings betrug das Kaliber des Manometerrohrs nur 1 mm, aber sowohl dieses wie das Quecksilber wurden äußerst sorgfältig gereinigt. Um zu verhindern, daß etwaige Unebenheiten der Rohrwand eine Unregelmäßigkeit im Gang der Oberflächen in der Nähe eines ge-

wissen Drucks veranlassen könnten, wurde das Rohr bei verschiedenen Gelegenheiten verschieden hoch mit Quecksilber gefüllt. Ein anderer Einwand wäre der, daß die Erwärmung ungleichmäßig gewesen sein könnte. Abgesehen davon, daß die Übung ein so langsames Vergrößern der Flamme gestattete, daß die Temperatursteigerung tatsächlich sehr gleichmäßig wurde, wäre es doch wohl ungereimt anzunehmen, daß bei allen angestellten Versuchen sämtliche Unregelmäßigkeiten gerade bei einer der als Aktivierungstemperaturen bezeichneten Temperatur vorgekommen sein sollten. Ferner — und das ist das Wichtigste — eine plötzliche Vergrößerung der Flamme muß eine schnellere Druckzunahme bewirken, die sich auf den Diagrammen als plötzliche Verminderung von V und nicht als ein Sprung nach oben zeigen würde. Wenn dagegen die Wärmezufuhr zu langsam würde, dann würde $d p/d t$ sinken, V würde also zu hoch berechnet werden. Aber eine solche Erhöhung kann niemals sprunghaft werden, denn die Erhitzungsgeschwindigkeit kann ja nur langsam und gleichförmig abnehmen.

Die Aktivitätssprünge müssen demnach als Tatsachen betrachtet werden. Wie sind sie zu erklären? — Es liegt nahe, die rasche Zunahme der Aktivität darin zu suchen, daß bei einer gewissen Temperatur ein deckender, die Aktivität beeinträchtigender Stoff sich plötzlich entfernt, etwa ein Vorgang, der dem Kochen ähnlich wäre. Nun haben sich aber die Aktivierungstemperaturen als unabhängig von der Reaktionsart und vom Katalysator erwiesen. Diese Tatsachen stimmen schwerlich zu der Annahme, die verschiedenen Reaktionsprodukte könnten sich bei einer gewissen Temperatur wegbegeben und dadurch aufhören, wie eine Deckschicht die Aktivität des Katalysators herabzusetzen. Die Temperatur, bei der solches geschieht, müßte mit dem Reaktionsprodukt wechseln. — Man könnte an eine etwaige Verunreinigung des verwendeten Äthylens denken, die in irgendeiner Weise im Katalysator festgehalten und während aller mit demselben angestellten Versuche darin zurückbleiben würde. Eine solche Annahme scheitert daran, daß auch in den Fällen, bei denen der Wassersynthese keine Äthylenhydrierung vorangegangen war, die gleichen Aktivitätssprünge beobachtet wurden. Und wenn es sich schließlich um eine Erscheinung des Wegkochens handelte, dann müßte man einen Zusammenhang zwischen den Schwankungen der Aktivierungstemperaturen einer bestimmten Ordnung und den dazugehörigen Gasdrucken bemerken können. (Daß in einigen Fällen einer höheren Aktivierungstemperatur ein höherer Druck entspricht,

dürfte ausschließlich daran liegen, daß der Ausgangsdruck wenig variiert und die Prozesse gleichartig ausgeführt worden sind.) Das Wichtigste, die bemerkenswerte Konstanz der Aktivierungstemperaturen, bleibt ja bei dieser Annahme unerklärlich. Denn wären jene Deckstoffe relativ leichtflüchtig, d. h. nicht so stark adsorbiert, dann würden sie sich zwar bei einer vom Katalysator unabhängigen Temperatur verflüchtigen, aber dann könnten sie auch nicht wohl von einem Versuch zum anderen im Katalysator zurückbleiben. Wären sie dagegen stark adsorbiert, dann wäre freilich die letzte Bedingung erfüllt, aber ihre Verflüchtigungstemperatur müßte dann stark von der Art des Katalysators abhängen und sich ebenso wie seine Adsorptionsfähigkeit mit seiner Herstellungsweise verändern. Die Annahme des Wegkochens würde auch kaum erklären können, weshalb so viele Aktivierungstemperaturen beim selben Versuch beobachtet werden können.

Ein besser befriedigendes Verständnis für diese konstanten Aktivierungstemperaturen kann man gewinnen, wenn man sie als charakteristisch für das katalytisch wirksame Nickel als solches betrachtet. Ohne sich an eine bestimmt spezifizierte Vorstellung zu binden, kann man sie als eine Art Umwandlungstemperaturen auffassen, bei denen der wirksame Teil der Katalysatormasse in einen Zustand höherer Funktionstauglichkeit übergeht, so weit es sich um die Fähigkeit handelt, die betreffenden Reaktionsarten zu beschleunigen.

Die Tatsache, daß sich die Aktivierungstemperaturen bei Äthylenhydrierung, bei Benzolhydrierung und bei Wassersynthese als die gleichen erwiesen haben, muß sich nach dem Vorhergehenden daraus erklären, daß in allen drei Fällen eine Wasserstoffaktivierung das Maßgebende ist, also auch bei der Wassersynthese, was jedoch im Gegensatz zu der Auffassung früherer Forscher steht. REMY und GÖNNINGEN¹⁾ haben gefunden, daß der Nickelkatalysator, aus Chlorid durch Reduktion gewonnen und mit Asbest als Stützsubstanz, die Wasserbildung aus unverdünntem Knallgas bei 48° initiiert, wenn er mit Wasserstoff vorbehandelt war. War der Katalysator *ceteris paribus* mit Sauerstoffgas vorbehandelt worden, dann setzte die Katalyse erst bei 60° ein. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem in vorliegender Untersuchung für die Aktivierungstemperaturen der Ordnung III erhaltenen Mittelwert (60°) überein. Der erstere Wert liegt dagegen um 8° höher als der entsprechende Wert der Ordnung II (40°). Ein aus Oxyd reduzierter Nickelkatalysator leitete

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1926), 283.

nach den genannten Forschern die Reaktion schon bei 30° ein. Ich habe oft gefunden, daß die Einsatztemperatur der langsamen Katalyse niedriger war, habe sie aber nicht mit größerer Genauigkeit festgestellt (s. Tabelle 2).

Zurzeit sind Untersuchungen im Gang, um diese raschen Aktivitätsveränderungen näher zu studieren. Mittels einer ganz anderen und genaueren Versuchsmethodik als der bei vorliegender orientierenden Untersuchung verwendeten soll die Lage der Sprünge präzisiert und die Reversibilität geprüft werden. Die Ergebnisse werden später mitgeteilt werden.

Zusammenfassung.

1. Die Temperaturabhängigkeit der Aktivität von Nickelkatalysatoren verschiedener Herstellungsweise wurde in folgenden Fällen untersucht: Äthylenhydrierung, Benzolhydrierung und Wassersynthese.

2. Dies geschah durch Erhitzen der Reaktionsgase zusammen mit dem Katalysator in geschlossenem Gefäß und Beobachtung des Druckes als Funktion der Temperatur. Aus diesen Daten wurden die momentanen Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet.

3. Es wurde untersucht, inwieweit die Aktivität bei einer gewissen Reaktion von der vorherigen Anwendung des Katalysators abhängig ist.

4. Es wurde gefunden, daß die Aktivität mit steigender Temperatur sprungweise zunimmt, so daß innerhalb gewisser kleiner Temperaturintervalle der Temperaturkoeffizient des Reaktionssystems bedeutend größer ist als innerhalb der benachbarten.

5. Die Temperaturen, bei denen diese kleinen Intervalle beginnen — Aktivierungstemperaturen — erwiesen sich als nahezu konstant und unabhängig von der Herstellungsweise des Nickelkatalysators und der Art der Reaktion.

6. Die Werte der Zunahme der Aktivität bei diesen Temperaturen sind verschieden und nicht reproduzierbar. Bei einer von ihnen ist im allgemeinen die Zunahme ungeheuer viel größer als bei irgendeiner anderen. Diese Temperatur bildet die obere Grenze des Temperaturgebietes, in welchem die langsame Reaktion stattfindet, die, wie sich zeigte, stets der endgültigen und raschen Reaktion vorangeht.

Stockholm, Abteilung für anorganische und analytische Chemie an der Universität, September 1926.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1927.

Über die Systeme $\text{CoCl}_2\text{-MeCl}$ oder $\text{MeCl}_2\text{-H}_2\text{O}$.

VON A. BENRATH.

Mit 6 Figuren im Text.

Seit längerer Zeit habe ich die Gleichgewichte in Lösungen von Kobaltchlorid in Gegenwart von anderen Chloriden studiert, um Material für die Erklärung des Farbwechsels der Kobaltchloridlösungen zu beschaffen. Arbeiten¹⁾, die unterdessen über dasselbe Gebiet ausgeführt worden sind, veranlassen mich, die Ergebnisse meiner Untersuchungen jetzt zu veröffentlichen. Bei der experimentellen Durchführung der Arbeiten wurde ich unterstützt durch die Herren D. N. SENGUPTA, B. R. PRIMEROFF, I. ATEFF und Frau H. BENRATH.

Bekanntlich werden die Lösungen von Kobaltchlorid blau, wenn man sie erhitzt. Die Wirkung wird befördert, wenn man Chloride der Alkalien und der Erdalkalien hinzusetzt, gehemmt, wenn man die Chloride des Zinks, Cadmiums oder Quecksilbers in die Lösung hineinbringt. Der nächstliegende Schluß, den man aus diesen Erscheinungen zog, war der, daß man in den roten Lösungen rote, in den blauen blaue Komplexverbindungen anzunehmen habe. Da die Blaufärbung durch Erwärmen gefördert wird, so müßte man annehmen, daß die Komplexe sich endotherm bildeten. Auch die Bildung wasserarmer Hydrate wurde zur Erklärung herangezogen.

Von Interesse für die Lösung des Problems hätte es sein müssen, wenn es gelänge, die vermuteten Komplexe im festen Zustande zu gewinnen, damit man ihre Eigenfarbe prüfen könnte.

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsbestimmungen wurden in der von JAENECKE angegebenen Weise graphisch dargestellt, indem als Abszisse das Molverhältnis der gelösten Salze in Prozent, als Ordinate die Anzahl von Molen Wasser, in der ein Mol des Gemisches gelöst ist, aufgetragen wurde.

¹⁾ C. MAZZETTI, *Gazz.* 56 (1926), 601; H. W. FOOTE, *Am. Journ. of Science* 13 (1927), 158; A. HANTZSCH, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 159 (1927), 273; 160 (1927), 5.

I. Gleichgewichte in rotbleibenden Lösungen.

Das System $\text{CoCl}_2\text{--ZnCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ bei 25° .

Tabelle 1.

% ZnCl_2	Mole H_2O	% ZnCl_2	Mole H_2O
—	12,65	68,6	3,68
43,8	6,68	72,9	3,40
49,1	4,82	83,8	2,16
51,4	4,70	100	1,80

Das rote, kongruent lösliche Doppelsalz hat die Zusammensetzung $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

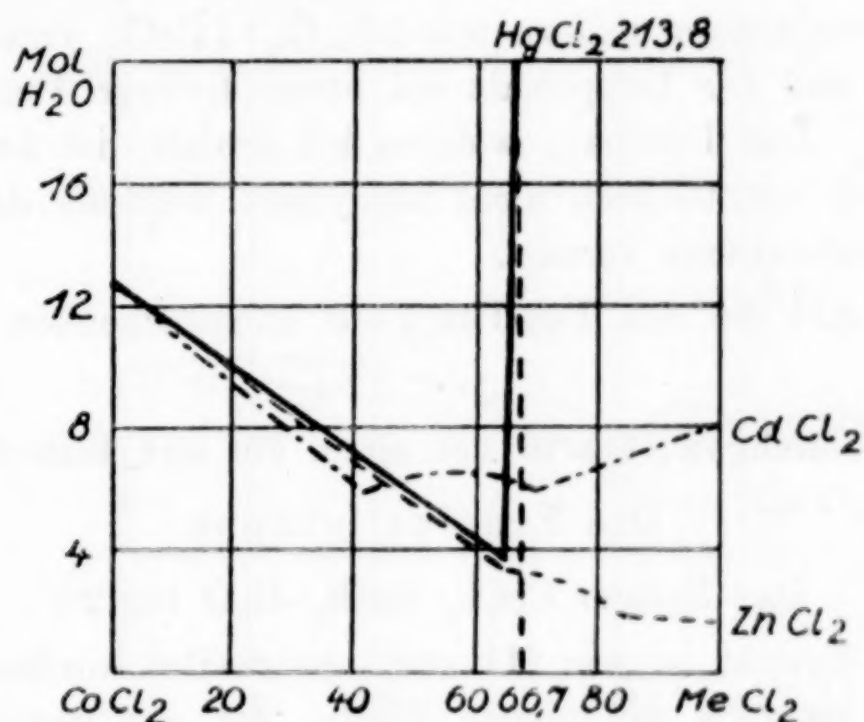


Fig. 1.

Das System $\text{CoCl}_2\text{--CdCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ bei 25° .

Tabelle 2.

% CdCl_2	Mole H_2O	% CdCl_2	Mole H_2O
—	12,66	43,7	6,44
5,14	11,92	57,8	6,86
11,66	10,90	65,4	6,52
21,85	9,37	70,4	6,37
32,61	7,64	80,3	6,93
40,2	6,38	100	7,94
41,10	6,25		

Das rote, kongruent lösliche Doppelsalz hat die Zusammensetzung $2\text{CdCl}_2 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Das System $\text{CoCl}_2\text{--HgCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ bei 25° .

Tabelle 3.

% HgCl_2	Mole H_2O	% HgCl_2	Mole H_2O
—	12,65	64,8	5,63
2,87	12,18	66,4	7,78
29,42	8,67	67,1	10,51
41,75	6,69	69,2	17,80
58,9	4,69	100	213,8
63,8	3,89		

Die ungeheure Löslichkeitsvermehrung des Quecksilberchlorids fällt auf. Ein Doppelsalz konnte bei 25° nicht isoliert werden; die Tatsache aber, daß beim unären Punkte die Mengen der aufgelösten Salze sich zueinander nahezu wie $2\text{HgCl}_2 : 1\text{CoCl}_2$ verhalten, deutet darauf hin, daß das Doppelsalz bei etwas tieferer Temperatur auftreten wird. Das Produkt, welches ich erhielt, ist äußerst hygroskopisch und konnte noch nicht analysiert werden, da in diesem Fall die Restmethode versagt.

Fig. 1 gibt die den Tabellen 1—3 entsprechenden Diagramme.

II. Gleichgewichte in Lösungen, die sich blau färben.

Die Erdalkaligruppe.

Das System $\text{CoCl}_2\text{--BaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ bei 20° .

Dieses System ist von MAZZETTI bearbeitet worden. Tabelle 4 enthält die von ihm gefundenen Werte, die zur graphischen Darstellung umgerechnet wurden.

Tabelle 4.

% BaCl_2	Mole H_2O	% BaCl_2	Mole H_2O
—	13,47	14,91	23,62
0,84	13,63	34,95	27,45
1,82	13,69	64,62	31,02
4,79	20,18	100	32,42

Das System $\text{CoCl}_2\text{--SrCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ bei 25° .

Tabelle 5.

% SrCl_2	Mole H_2O	% SrCl_2	Mole H_2O
—	12,65	41,01	13,01
17,92	11,40	78,5	15,05
27,15	10,68	100	15,85

Das System $\text{CoCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ bei 25° .

Tabelle 6.

% CaCl_2	Mole H_2O	Dichte	% CaCl_2	Mole H_2O	Dichte
—	12,63	1,422	78,2	8,58	1,492
30,78	11,48	1,408	84,9	6,54	1,506
45,6	10,94	1,405	94,8	7,18	1,475
67,7	9,62	1,422	100	7,21	1,463

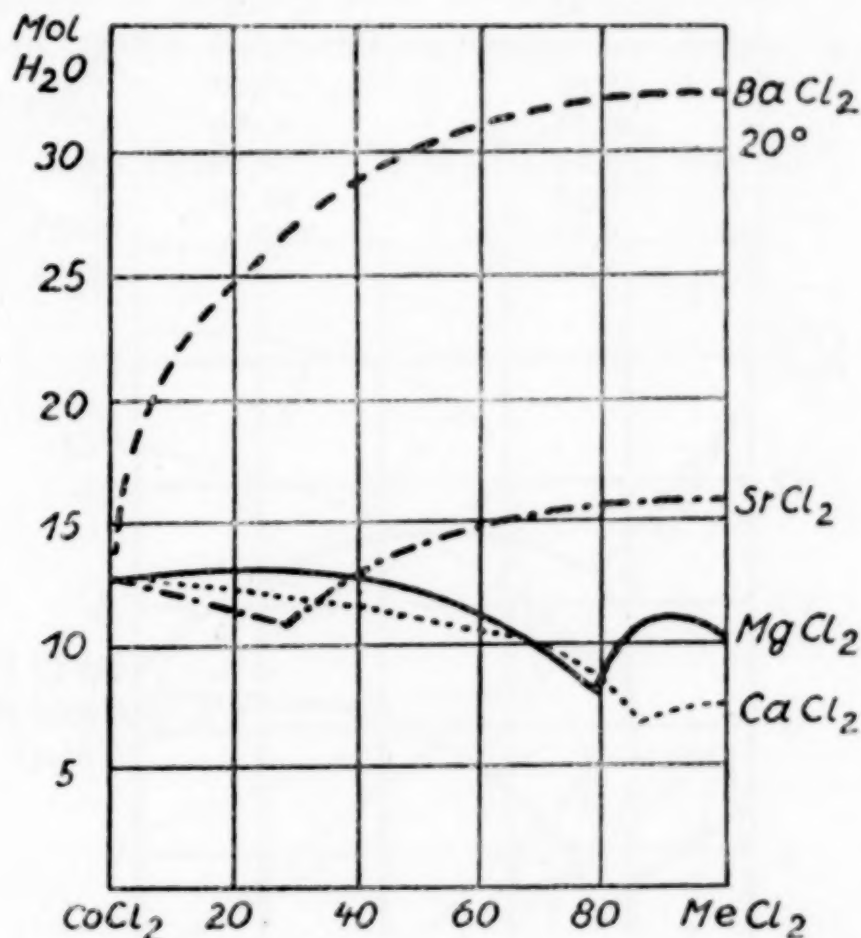


Fig. 2.

Das System $\text{CoCl}_2\text{--MgCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ bei 25° .

Tabelle 7.

% MgCl_2	Mole H_2O	Dichte	% MgCl_2	Mole H_2O	Dichte
—	12,66	1,422	78,74	8,42	1,410
17,8	12,92	1,394	87,74	10,76	1,328
53,45	11,23	1,362	100	9,76	1,297
73,08	8,99	1,405			

Die den Tabellen 4—7 entsprechenden Diagramme sind in Fig. 2 gegeben.

Man erkennt, daß bei 25° kein Doppelsalz in fester Form auftritt.

Die Chloride von Kalium, Natrium, Ammonium.

Das System $\text{CoCl}_2\text{--KCl--H}_2\text{O}$ bei 25° .

Dieses System wurde von Herrn MAZZETTI bei 20° , von Herrn FOOTE bei 25° untersucht. Die von mir bei 25° gefundenen Werte stimmen mit den von FOOTE ermittelten hinreichend überein. Der Vollständigkeit halber seien sie hier angeführt.

Tabelle 8.

% KCl	Mole H_2O	% KCl	Mole H_2O
—	12,63	60,12	11,40
17,35	10,51	80,70	12,28
24,08	9,72	89,92	12,28
26,59	9,52	96,30	12,41
27,45	9,28	100	12,58
29,70	9,85		

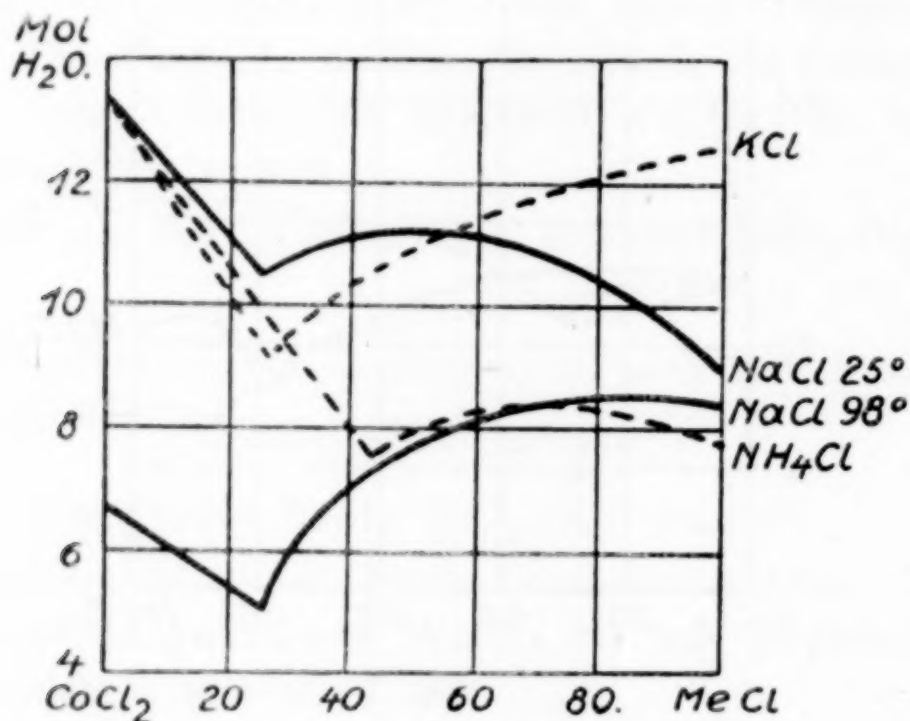


Fig. 3.

Das System $\text{CoCl}_2\text{--NaCl--H}_2\text{O}$ bei 98° .

Tabelle 9.

% NaCl	Mole H_2O	% NaCl	Mole H_2O
—	6,67	69,0	8,32
9,37	6,15	83,0	8,48
19,54	5,44	89,3	8,56
25,20	5,14	97,0	8,58
27,90	5,49	100	8,33
45,3	7,56		

Das System ist von Herrn MAZZETTI bei 20° , von Herrn FOOTE bei 25° untersucht worden. Die von FOOTE gefundenen Werte sind in Fig. 3 berücksichtigt worden.

Das System $\text{CoCl}_2\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ bei 25° .

Tabelle 10.

% NH_4Cl	Mole H_2O	% NH_4Cl	Mole H_2O
—	12,65	57,7	8,15
15,7	10,7	65,4	8,28
25,2	9,95	74,3	8,23
32,8	8,62	86,6	8,01
34,2	8,39	100	7,44

Fig. 3 gibt die den Tabellen 8—10 entsprechenden Diagramme. Doppelsalze in fester Form treten weder bei hoher, noch bei tiefer Temperatur auf.

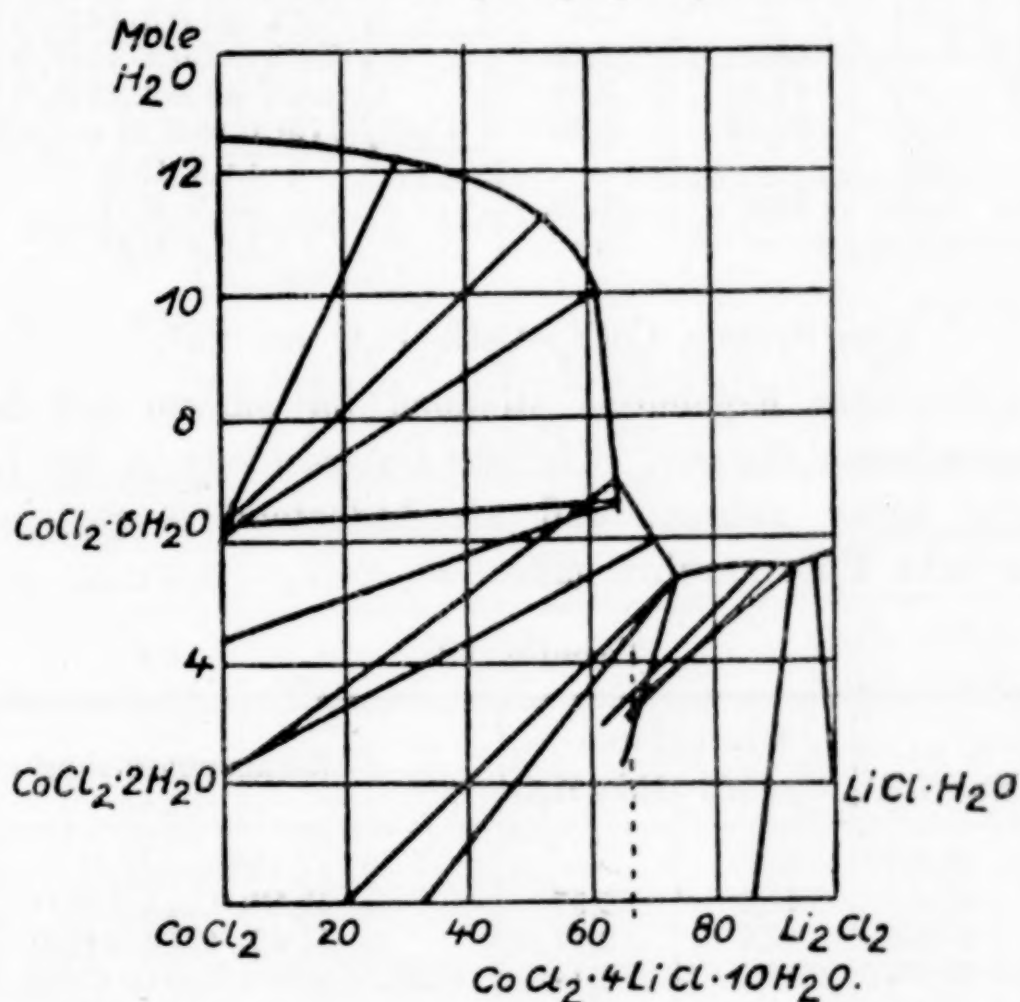
Das System $\text{CoCl}_2\text{--Li}_2\text{Cl}_2\text{--H}_2\text{O}$ bei 25° .

Fig. 4.

Das als Bodenkörper auftretende Bihydrat¹⁾ des Kobaltchlorids ist dunkelviolet, das Doppelsalz kornblumenblau gefärbt. Die Annahme, daß die Farbe der Lösung mit der des Doppelsalzes in Beziehung steht, ist nicht von der Hand zu weisen. Fig. 4 gibt die Werte von Tabelle 11 in graphischer Darstellung. Das Lithiumchlorid wurde als Doppelmolekül in Rechnung gezogen, damit sich das Diagramm gleichmäßig auf den Raum verteilt.

¹⁾ Nickelchlorid wird durch Lithiumchlorid nur bis zum Tetrahydrat entwässert.

Tabelle 11.

Lösung		Bodenkörper		Zusammensetzung
% Li ₂ Cl ₂	Mole H ₂ O	% Li ₂ Cl ₂	Mole H ₂ O	
—	12,6	—	—	CoCl ₂ ·6 H ₂ O
32,1	12,2	0,2	6,59	CoCl ₂ ·6 H ₂ O
58,92	11,04	0,2	6,49	CoCl ₂ ·6 H ₂ O
62,4	9,93	2,1	6,32	CoCl ₂ ·6 H ₂ O
64,2	9,93	1,2	6,35	CoCl ₂ ·6 H ₂ O
64,57	6,96	3,7	4,64	CoCl ₂ ·6 H ₂ O + CoCl ₂ ·2 H ₂ O
64,8	7,14	1,3	2,25	CoCl ₂ ·2 H ₂ O
69,3	6,33	—	—	CoCl ₂ ·2 H ₂ O
71,6	6,16	2,85	2,36	CoCl ₂ ·2 H ₂ O
75,4	5,31	62,1	3,72	CoCl ₂ ·2 H ₂ O + CoCl ₂ ·4 LiCl·10 H ₂ O
75,07	5,19	55,45	3,23	CoCl ₂ ·2 H ₂ O + CoCl ₂ ·4 LiCl·10 H ₂ O
77,8	5,46	65,69	3,59	CoCl ₂ ·4 LiCl·10 H ₂ O
84,7	5,62	—	—	CoCl ₂ ·4 LiCl·10 H ₂ O
88,04	5,62	66,1	3,69	CoCl ₂ ·4 LiCl·10 H ₂ O
91,93	5,57	67,3	3,62	CoCl ₂ ·4 LiCl·10 H ₂ O
93,68	5,48	90,66	3,20	CoCl ₂ ·4 LiCl·10 H ₂ O + LiCl·H ₂ O
96,25	5,51	—	—	LiCl·H ₂ O
97,95	5,49	99,9	2,58	LiCl·H ₂ O
100	5,71	—	—	LiCl·H ₂ O

Das System CoCl₂—CsCl—H₂O bei 25°.

Die gefundenen Ergebnisse stimmen im ganzen mit den von Foote angegebenen überein. Kleinere Unterschiede in der Löslichkeit mögen daher rühren, daß wir bedeutend länger, nämlich wenigstens acht Tage gerührt haben.

Tabelle 12.

Lösung		Bodenkörper		Zusammensetzung
% CsCl	Mole H ₂ O	% CsCl	Mole H ₂ O	
—	12,5	—	—	CoCl ₂ ·6 H ₂ O
0,5	13,1	41,2	2,97	CoCl ₂ ·CsCl·2 H ₂ O
6,0	13,2	43,7	2,97	CoCl ₂ ·CsCl·2 H ₂ O
11,1	13,19	55,2	0,74	CoCl ₂ ·CsCl·2 H ₂ O + CoCl ₂ ·2 CsCl
34,97	13,43	64,28	0,80	CoCl ₂ ·2 CsCl
74,3	9,77	66,7	1,27	CoCl ₂ ·2 CsCl
77,2	9,05	—	—	CoCl ₂ ·2 CsCl + CoCl ₂ ·3 CsCl
85,42	8,35	74,96	0,31	CoCl ₂ ·3 CsCl
95,95	6,70	76,6	0,20	CoCl ₂ ·3 CsCl
99,5	5,05	—	—	CoCl ₂ ·3 CsCl + CsCl
100	4,79	—	—	CsCl

Dieser Tabelle entspricht die graphische Darstellung in Fig. 5.

Der Bereich, in welchem das Hexahydrat des Kobaltchlorids als Bodenkörper auftritt, ist bedeutend kleiner, als ihn Foote gefunden hat. Während dieser den unären Punkt bei 4,2% CsCl angibt, hatten wir bei 0,5% noch reines Doppelsalz als Bodenkörper

Kongruent löslich ist nur das Doppelsalz $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$. Dieses sowohl, als auch das cäsiumreichere $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{CsCl}$ sind blau, während das wasserhaltige Salz violett ist. Bemerkenswert ist, daß die blauen Salze sich mit violetter Farbe auflösen, daß also die Farbe der Lösung sich nicht nach der Farbe des Doppelsalzes richtet.

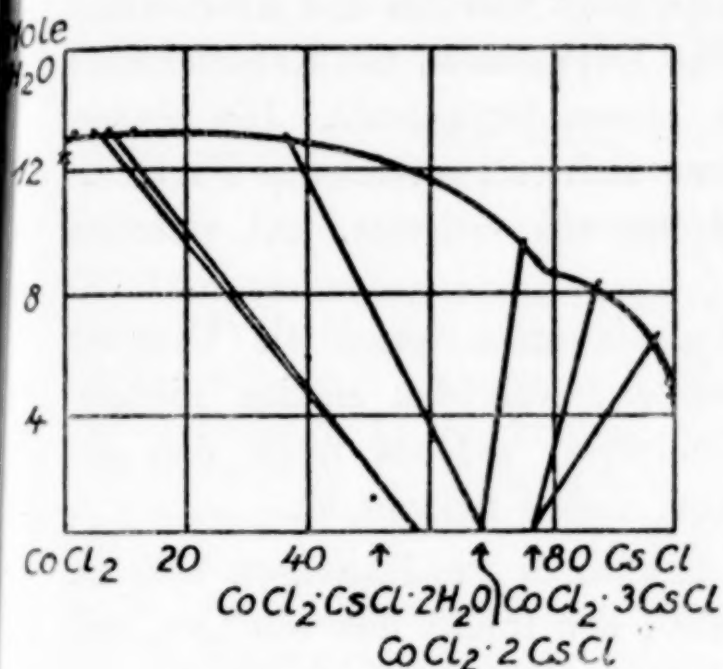


Fig. 5.

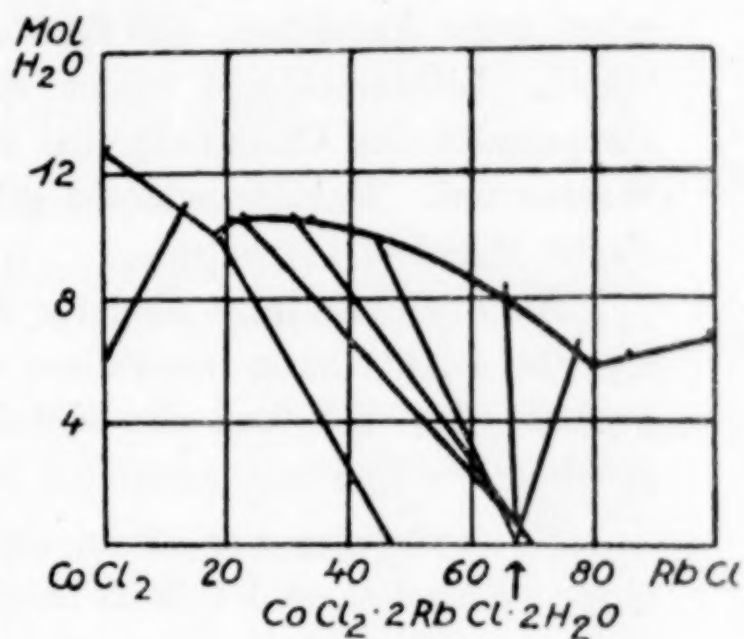


Fig. 6.

Das System $\text{CoCl}_2\text{--RbCl--H}_2\text{O}$ bei 25° .

Tabelle 13.

Lösung		Bodenkörper		Zusammensetzung
% CoCl_2	Mole H_2O	% CoCl_2	Mole H_2O	
100	12,6	—	—	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
87,15	11,12	100	6,5	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
81,4	9,87	—	—	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CoCl}_2 \cdot \text{RbCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
80,98	9,90	59,02	2,17	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CoCl}_2 \cdot \text{RbCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
79,7	10,28	—	—	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{RbCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
78,0	10,36	39,0	1,57	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{RbCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
69,8	10,33	34,62	1,20	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{RbCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
65,6	10,1	34,45	0,87	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{RbCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
54,2	9,33	36,06	0,82	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{RbCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
36,3	8,20	34,2	1,47	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{RbCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
22,8	6,80	32,5	1,20	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{RbCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
13,2	6,58	—	—	RbCl
—	6,87	—	—	RbCl

Fig. 6 gibt die graphische Darstellung dieser Werte.

Das von FOOTE als $\text{CoCl}_2 \cdot \text{RbCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formulierte Doppelsalz konnten wir nicht finden. Wir glauben auch nicht, daß es besteht, denn bei der Konzentration, bei der es auftreten soll, haben wir immer ein Gemisch von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{RbCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mikroskopisch und analytisch nachweisen können. Wir glauben daher, daß FOOTE ein homogen aussehendes Gemisch für ein einheitliches Salz gehalten hat.

Bei 100° verliert das Doppelsalz sein Wasser und geht in das hellblaue $\text{CoCl}_2 \cdot \text{RbCl}$ über.

Fassen wir nun die Ergebnisse zusammen, so kommen wir zu folgenden Schlüssen. Die Blaufärbung der Kobaltlösung rührt in den meisten Fällen nicht von einer Doppelsalzbildung her, denn die Chloride der Erdalkalien und von Kalium, Natrium und Ammonium geben keine Anzeichen, daß sie solche Doppelsalze mit Kobaltchlorid bilden. Lithiumchlorid bildet ein blaues Doppelsalz. Die blauen Doppelsalze des Cäsiumchlorids lösen sich mit rotvioletter Farbe in Wasser auf. Rubidiumchlorid gibt nur ein violettes, mit violetter Farbe lösliches Doppelsalz.

Auch die Bildung niederer Hydrate kann kaum als Ursache für die Blaufärbung angesehen werden, weil das einzige niedere Hydrat, das Bihydrat des Kobaltchlorids, welches unter den gegebenen Bedingungen entstehen kann, violett gefärbt ist.

Es bleibt also nur übrig, die Erklärung von HANTZSCH sich zu eigen zu machen und sich zu bemühen, den Inhalt des von LEY und HANTZSCH geschaffenen Begriffs „Pseudosalz“ völlig aufzuklären.

Aachen, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1927.

as

u

n

e

n

d

n

n

r

e

e

.